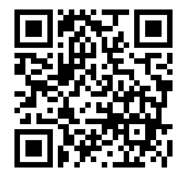
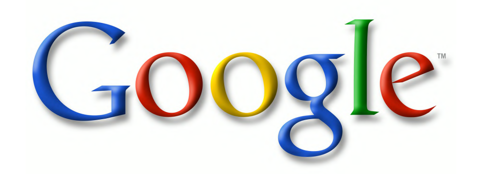
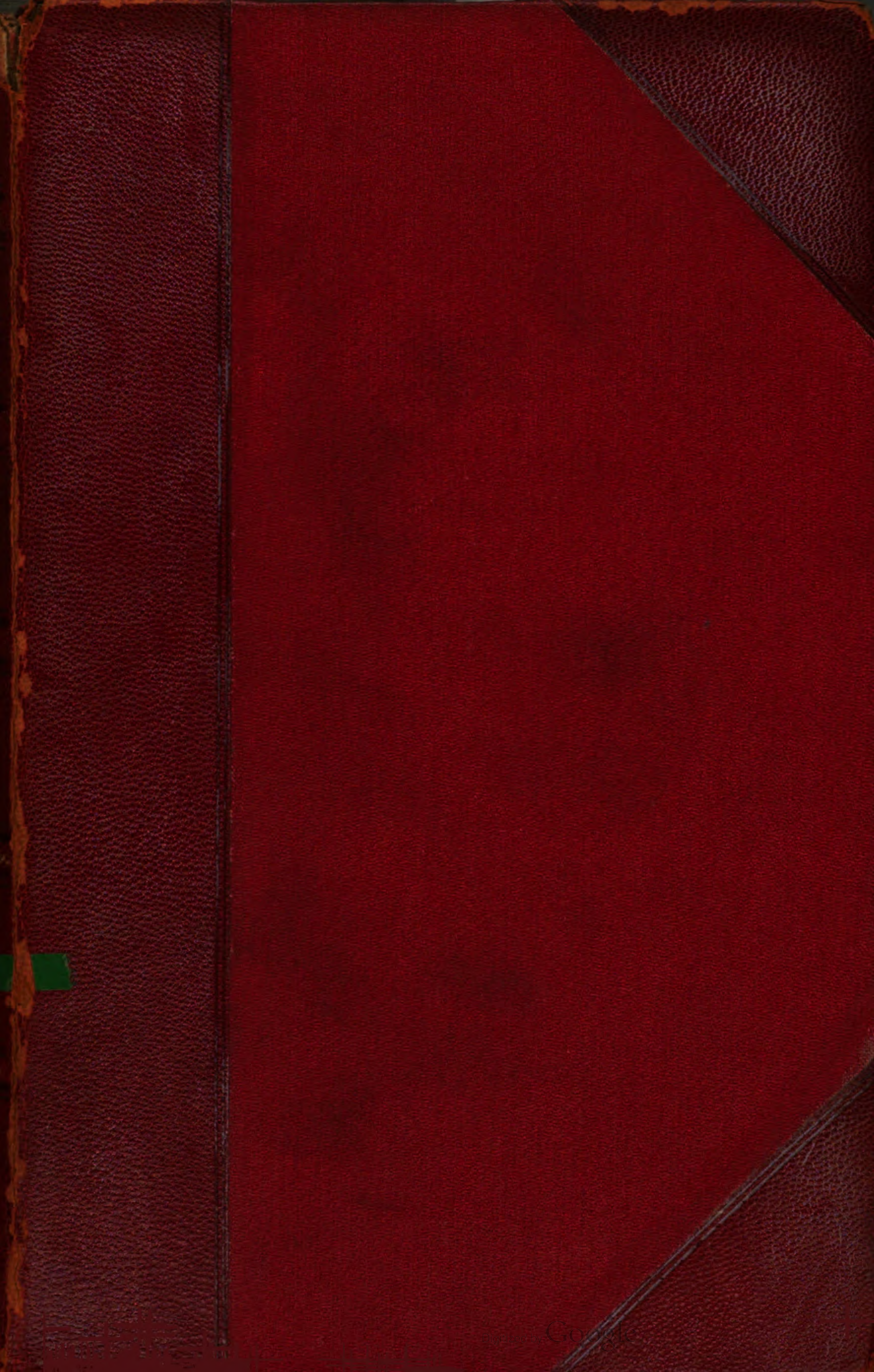
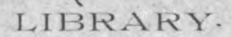
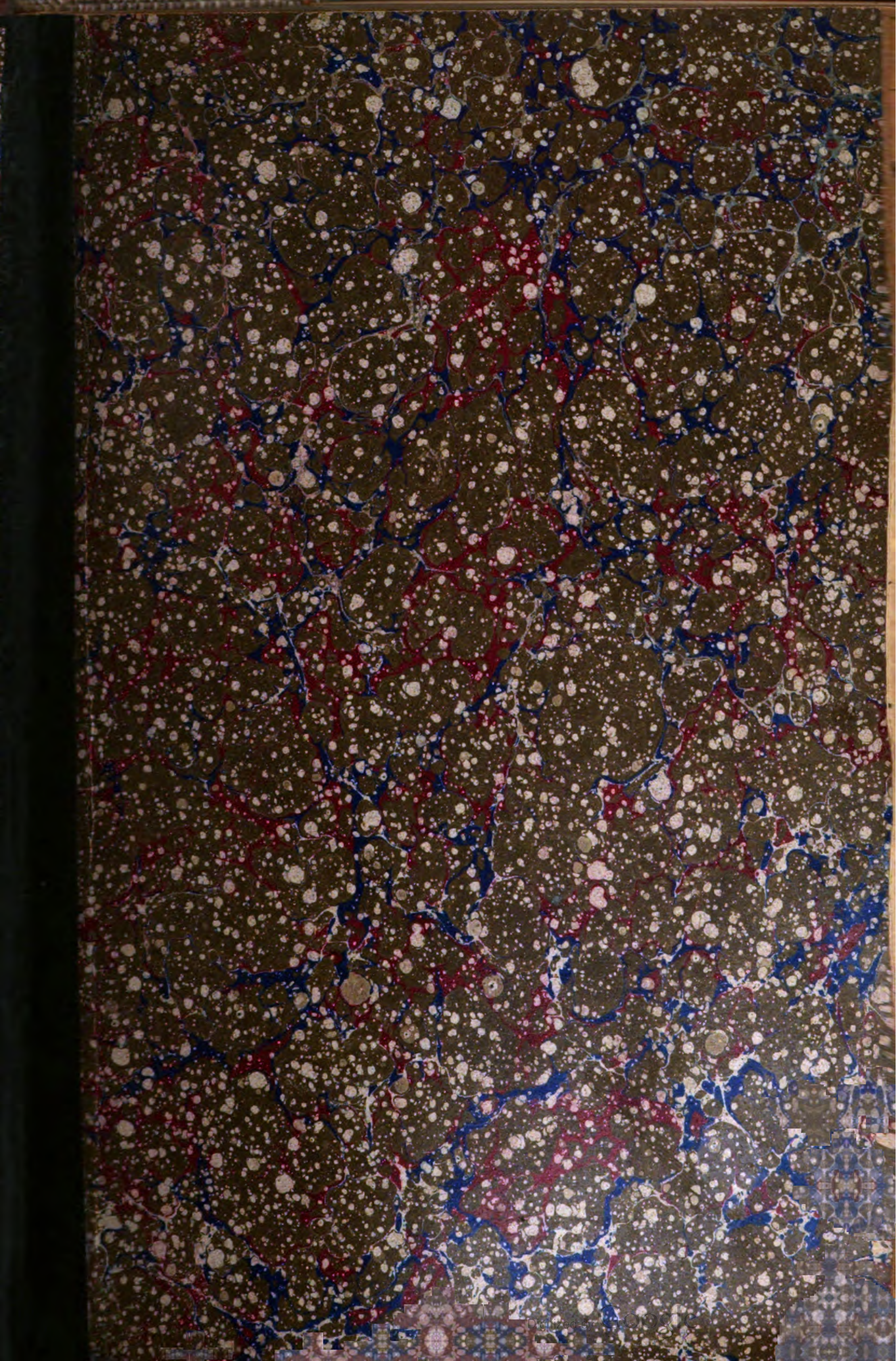



Google







UEBER DIE

CHEMISCHE CONSTITUTION

DER

HORNBLENDE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

AN DER

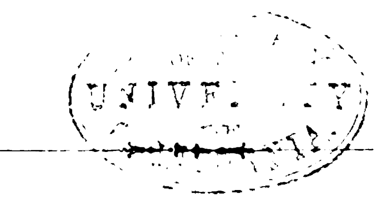
GEORG-AUGUSTS-UNIVERSITÄT

ZU GÖTTINGEN

VON

HERMANN HAEFCKE

AUS BÜTZOW.



BERLIN 1890.

Druck von GEORGE CHASTÉ in Berlin C., Rosenthalerstr. 36.

Seinen lieben Eltern

in

dankbarer Verehrung.

Vorliegende Abhandlung, die ich einer hohen philosophischen Facultät als Inaugural-Dissertation vorzulegen die Ehre habe, unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Jannasch.

Es möge mir gestattet sein, auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Jannasch und Herrn Geheimen Regierungsrath Professor Dr. Victor Meyer meinen Dank auszusprechen für die mir bei meinen Untersuchungen in so reichem Maasse ertheilten Rathschläge und für das mir und meiner Arbeit alle Zeit bewiesene Interesse.

Zugleich spreche ich auch hier Herrn Privatdocent Dr. Rinne in Berlin meinen aufrichtigen Dank aus für seine liebenswürdige Unterstützung durch Rath und That.

Seitdem es gelungen ist, auf Grund eingehender und erschöpfender Untersuchungen sowohl in mineralogisch-krystallographischer und physikalischer Hinsicht, als auch in Bezug auf die chemische Zusammensetzung die wichtige Gruppe der Feldspathe allseitig aufzuklären, ist auch eine zweite nicht minder wichtige Gruppe, nämlich die der Augite und Hornblenden der Gegenstand vielfacher Untersuchungen gewesen. Jedoch das, was dort als erreicht anzusehen ist, liegt hier noch in weiter Ferne. Noch ist es nicht gelungen, die krystallographischen und physikalischen Verhältnisse aller Augite und Hornblenden in genügender Weise klar zu legen, und vor allen Dingen ist es die chemische Constitution dieser Mineralien, welche noch weit davon entfernt ist, trotz der grossen Anzahl von Untersuchungen, welche in dieser Richtung angestellt sind (siehe Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie), an Klarheit sich der in der Feldspathreihe erreichten an die Seite stellen zu können. Es hat dies seinen Grund einerseits darin, dass die Analysen der Augite und Hornblenden ungleich complicirter sind als die der Feldspathe — handelt es sich doch hier um Trennung und Bestimmung von oft elf bis zwölf verschiedenen Bestandtheilen — andererseits ist auch wohl hier und da die Unzulänglichkeit der angewandten analytischen Methoden an dem Nichterfolge schuld; ich denke hier in erster Linie an die Bestimmung des Wassers, des Eisenoxyduls und ferner an die Bestimmung der Magnesia und der Alkalien.

Wie weit es bisher gelungen ist, in die Constitution der

Hornblenden einzudringen und welche die herrschenden Vorstellungen über dieselbe sind, stellt Kloos in seiner Arbeit[1]) „Ueber die chemische Zusammensetzung der dunklen Hornblenden" genauer zusammen. Es sei mir gestattet, der Uebersichtlichkeit halber die verschiedenen Ansichten hier in Kürze zu erwähnen, indem ich vor der Hand von den übrigen Gliedern der Hornblendereihe absehe und mich lediglich auf die dunklen, also insgesammt viel Sesquioxyd enthaltenden beschränke.

Rammelsberg berechnete ursprünglich seine Analysen auf normale Salze der Metakieselsäure, indem er dabei der von Bonsdorf zuerst aufgestellten Ansicht folgend den Ueberschuss an Basen, der zur Sättigung der vorhandenen Kieselsäure nicht mehr nothwendig ist, unter Bildung von Aluminaten und Ferraten mit einander in Verbindung treten liess. Er kam dann auf eine Constitution, die durch folgende Formel auszudrücken ist:

$$\left.\begin{array}{lll} \overset{\mathrm{I}}{R}_2 & Si & O_3 \\ \overset{\mathrm{II}}{R} & Si & O_3 \\ \overset{\mathrm{III}}{R}_2 & Si_3 & O_9 \end{array}\right\} + \overset{\mathrm{II}}{R}_3\,\overset{\mathrm{III}}{R}_4\,O_9$$

Unter der Annahme, dass in allen Amphiboloiden das Verhältniss von $\overset{\mathrm{II}}{R}$ u. $\overset{\mathrm{I}}{R}$: Si immer dasselbe, nämlich: $\left(\overset{\mathrm{II}}{R} + \frac{\overset{\mathrm{I}}{R}}{2}\right)$: Si = 1 : 1 sei, kam Rammelsberg dann einige Jahre später zu der Ansicht, dass die Sesquioxyde in isomorpher Vertretung mit den Silicaten anzunehmen seien. Er stützte sich zur weiteren Erklärung der Ursache dieser Isomorphie auf die Thatsache, dass beide Atomgruppen, $\overset{\mathrm{III}}{R}_2\,\overset{\mathrm{II}}{O}_3$ und $\overset{\mathrm{II}}{R}\,\overset{\mathrm{IV}}{Si}\,\overset{\mathrm{II}}{O}_3$, die gleiche Anzahl von chemischen Werthigkeiten haben, nämlich 12.

In letzter Zeit sind nun gegen diese Hypothese von den verschiedensten Seiten so einleuchtende Einwände gemacht

---

[1]) Jahreshefte des Vereins für vaterl. Naturkunde in Württemberg. XXII. Jahrg. Stuttgart 1886.

worden, dass Rammelsberg in seinem Ergänzungsheft zum Handbuch der Mineralchemie selbst ihre Unzulänglichkeit eingesteht. Er giebt zu, dass nicht nur die in schön ausgebildeten Krystallen bekannten Körper $Al_2\ O_3$ und $Fe_2\ O_3$ in diesem isolirten Zustande durchaus verschieden seien von den uns bekannten Krystallformen der Silicate $\overset{II}{R}\ Si\ O_3$, sondern dass auch die ganz verschiedene chemische Natur beider zu vergleichenden Theile eine Analogie und die Möglichkeit einer Vertretung in wechselnden Verhältnissen ausschliesse.

Tschermack versuchte nach Analogie seiner Feldspaththeorie durch die Einführung seiner basischeren Silicate von der allgemeinen Formel $\overset{II}{R}\ Si\ O_3 + \overset{III}{R}_2\ O_3 = \overset{II}{R}\ \overset{III}{R}_2\ Si\ O_6$ die Constitution der Hornblende in der Weise zu erklären, dass er ausgehend von solchen Verbindungen, in denen das Molecularverhältniss der darin vorhandenen Basen ein ganz festes ist, die complicirter zusammengesetzten Hornblenden als Mischungen solcher Verbindungen ansah.

Aus der Verdoppelung des oben genannten basischeren Silicates resultirte dann das Tschermack-Döltersche sehr basische Silicat. Ob nun dieses in isolirtem Zustande vorhanden ist, ist bislang noch nicht nachzuweisen gelungen.

Im Jahre 1884 veröffentlichte Rudolf Scharizer in Wien in seiner Arbeit: „Die basaltische Hornblende von Jan Mayen nebst Bemerkungen über die Constitution der thonerdehaltigen Amphibole“ [1]) eine Hypothese, nach welcher er die Constitution der dunklen Hornblenden aus einer Mischung zweier Endglieder erklärt. Als diese Endglieder giebt er zwei Verbindungen an, den Aktinolith oder Strahlstein und den Syntagmatit, welche beide in der Natur in isolirtem Zustande beobachtet worden sind. Dem Aktinolith, welcher keine Sesquioxyde enthält, giebt Scharizer die Formel $(Mg.\ Fe)_3\ Ca\ Si_4\ O_{12}$, während er dem Syntagmatit die Formel $\overset{II}{R}_3\ \overset{III}{R}_2\ Si_3\ O_{12}$ zuertheilt. Der letztere ist die oben

---

[1]) N. Jahrbuch f. Geol.-Mineral. u. Paläont 1884 II. Bd.

erwähnte Hornblende von Jan Mayen, welche allerdings zehn verschiedene Bestandtheile enthält, die sich jedoch alle zu obiger Formel vereinigen lassen.

Kloos tritt dieser Scharizer'schen Hypothese auf das Entschiedenste entgegen[1]). Zunächst erklärt er sie für eine Modification der zweiten Rammelsberg'schen Ansicht, da ja die Formel des Syntagmatits auch durch diese zu erklären sei;

$$\overset{II}{R}_3 \overset{III}{R}_2 Si_3 O_{12} = 3 \overset{II}{R} Si O_3 + \overset{III}{R}_2 O_3 = 3 (\overset{II}{R} Si O_3) + \overset{III}{R}_2 O_3$$

„Es stecken also nach Scharizer's Annahme die Sesquioxyde nicht als solche in den Hornblenden und lagern sich den Silicaten an, sondern gehen stets mit 3 Molec. des Bisilicates $\overset{II}{R} Si O_3$ eine Molecularverbindung in festen Verhältnissen ein. Es bleibt aber immerhin die Bedingung, dass das Verhältniss $\left(\overset{II}{R} + \frac{\overset{I}{R}}{2}\right) : Si = 1 : 1$ vorhanden sei, sodass die Kieselsäure zur Sättigung sämmtlicher $\overset{II}{R}$ und $\overset{I}{R}$ als normale Silicate ausreicht."

Es liegt also ein Hauptstützpunkt der Scharizer'schen Hypothese in dem Satz, dass alle Hornblenden die $R_2 O_3$ stets mit 3 Molec. $\overset{II}{R} Si O_3$ verbunden enthalten, und dass also bislang noch keine Hornblende analysirt ist, welche das Verhältniss von $\left(\overset{II}{R} O + \overset{I}{R}_2 O\right) : \overset{II}{R}_2 O_3$ kleiner als 3 : 1 enthält. Kloos hebt nun demgegenüber hervor, dass das Vorkommen der Hornblende von Jan Mayen mit dem obigen Verhältniss 3 : 1 ein durchaus alleinstehendes sei, denn die als weiteres Beispiel von Scharizer herangezogene Hornblende aus den Basalttuffen des nördlichen Böhmens (analysirt von W. B. Schmidt 1881) entspreche keineswegs jenen Forderungen, sondern wenn man das $Fe_2 O_3$, welches nach den von dem Analytiker an einem Dünnschliff des Materials gemachten Beobachtungen nicht zur Constitution gehöre, eliminire, so wüchse das Verhältniss 3 : 1 bis 4,5 : 1. Weiter

---

[1]) Jahresh. d. Vereins f. vaterl. Naturkunde in Württemberg 1886 pag. 326 u. ff.

hält Kloos die Möglichkeit nicht für ausgeschlossen. dass es Hornblenden giebt, welche das Verhältniss von $\left(\overset{II}{R}O + \overset{I}{R}_2 O\right)$ zu $\overset{III}{R}_2 O_3$ kleiner als 3 : 1 enthalten, wodurch die Scharizer-sche Hypothese ja eo ipso hinfällig würde. Endlich sind nach seiner Ansicht die Verbindungen des Aktinoliths und Syntagmatits viel zu complicirter Natur und zu sehr wechselnd in den Verhältnissen der Basen untereinander, als dass sie als Endglieder der ganzen Reihe im oben erwähnten Sinne gelten könnten.

Weiter habe ich hier noch eine Ansicht zu erwähnen, welche dadurch entstanden ist, dass sich Rammelsberg Scharizer's Auffassungen in gewisser Weise angeschlossen hat. Wie schon oben angedeutet, hält Rammelsberg in seiner neuesten Publication eine Anlagerung von $R_2 O_3$ als solches an die Bisilicate für unwahrscheinlich. Vielmehr nimmt er jetzt eine stete Verbindung von $R_2 O_3$ mit einem Silicat an. Das andere Scharizer'sche Endglied $(Mg\ Fe)_3\ Ca\ Si_4\ O_{12}$ will er jedoch durch die Constitutionsformel: $\overset{II}{R}\ Si\ O_3$ ersetzt wissen. Kloos spricht auch diesen beiden Verbindungen die Natur von Grenzgliedern einer Reihe ab und sagt am Ende seiner schon mehrfach herangezogenen Arbeit cfr. p. 330 :

„Eine Betrachtungsweise der Amphibole nach Analogie der Feldspathgruppe ist bis jetzt noch nicht möglich, da die vorgeschlagenen Grenzglieder selbst wieder Mischungen sind. Wir thun daher am besten, nicht zu Molecularformeln mit festen Verhältnissen der Basen unter einander zu greifen, sondern bei der Interpretirung der Analysen bei Constitutionsformeln zu bleiben, die uns Silicate und Aluminate ergeben, welche durch das Gesetz der Isomorphie mit einander in Verbindung treten und die complicirtesten Zusammensetzungen herbeiführen können."

Im Jahre 1883 erschien in den „Sitzungsberichten der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Kaiserlichen Academie der Wissenschaften in Wien" eine Arbeit von Dr. Fritz Berwerth „über die chemische Zusammensetzung

der Amphibole". Der Verfasser legt in dieser Abhandlung, in welcher er sechs von ihm analysirte verschiedene Glieder der Hornblendegruppe vorführt, den Schwerpunkt in die Aufgabe, sich über die Rolle der Sesquioxyde eine richtige Vorstellung zu bilden. Um das Dunkel, welches über der „Thonerdefrage" schwebt, zu zerstreuen, geht Berwerth zurück auf eine den Hornblenden verwandte Mineralgruppe, nämlich die Glimmergruppe. Unter Hinweis auf die durch die bedeutende Spaltbarkeit und die genetischen Beziehungen bestehende äussere und innere Verwandschaft beider Gruppen spricht er die Ansicht aus, dass „in mehreren Gliedern der Thonerdehornblenden Glimmerverbindungen die Trägerin der Thonerde sind." Der Beweis für die Richtigkeit dieses Satzes wurde vom Verfasser zuerst an einer Hornblende vom Vesuv auf deduktivem Wege geliefert, danach aber, nachdem noch andere Amphibole in den Rahmen der Betrachtungen hineingezogen waren, gelang es auch, sich durch den Augenschein von der Gegenwart der Glimmerverunreinigungen in dem Hornblendematerial zu überzeugen, und somit jegliche Einwendungen gegen die Haltbarkeit dieser Ansicht zurückzuweisen. Wie die Berwerthsche Abhandlung zeigt, gelingt es denn auch dem Verfasser, mit Hülfe seiner Theorie fast bei allen der von ihm untersuchten Amphibole die Constitution zu eruiren.

Die Untersuchungen der acht Hornblenden, welche den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung bilden, sind nach den besten Methoden ausgeführt, welche gegenwärtig dem Mineralanalytiker zur Verfügung stehen, deren einige auch ihren Ursprung der mineralanalytischen Abtheilung des Göttinger Universitätslaboratoriums verdanken. Die einzelnen Analysen sind nach den verschiedenen Vorkommnissen geordnet. Bevor ich nun aber auf die Besprechung derselben im Einzelnen eingehe, erscheint es nothwendig, hier einige unumgängliche Bemerkungen über den allgemeinen Gang der Analyse, welchen ich verfolgt habe, einzuschalten.

Im Allgemeinen kamen in jedem Falle mindestens fünf verschiedene Substanzmengen zur Verarbeitung, nämlich je eine zur Bestimmung der Kieselsäure, der Alkalien, des

Eisenoxyduls, des Fluors und des Wassers. Die zur Bestimmung der Kieselsäure verwandte Substanz, aus welcher auch noch Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia und Titansäure bestimmt wurden, wurde im Platintiegel mit reiner Soda aufgeschmolzen. Aus dieser Schmelze, die durch Mangan mehr oder minder immer etwas grün gefärbt war, wurde dann durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure und heissem Wasser auf bekannte Weise die Kieselsäure abgeschieden. Dieselbe schied sich mit Ausnahme der Hornblende von Ersby in allen Fällen in ihrer amorphen Gestalt aus. Da aber stets etwas Kieselsäure in Lösung bleibt, wurde das Filtrat zum zweiten Male zur Trockne verdampft, die noch zurückgebliebene Kieselsäure daraus gewonnen und nach dem Veraschen mit der Hauptmenge zusammen im Platintiegel vor dem Gebläse geglüht und gewogen. Nachdem sodann die Kieselsäure mit Salzsäure und Flusssäure verjagt war, wurde dieselbe nach dem abermaligen Glühen und Wägen des Tiegels aus dem Gewichtsunterschiede bestimmt.

Das Filtrat der Kieselsäure muss unter allen Umständen einen Ueberschuss an Salzsäure enthalten, damit bei der Fällung von Eisen, Thonerde und Titan mit Ammoniak die Bedingungen zur Bildung der gehörigen Menge von Ammonsalzen erfüllt sind. Durch letztere soll einerseits verhindert werden, dass zuviel Magnesia mit ausfällt, andrerseits, dass keine Thonerde in Lösung bleibt. Letzteres lässt sich nach einiger Erfahrung in Betreff der hinzuzusetzenden Salzsäure und des Fällungsmittels leicht erreichen, obgleich auch hier vielleicht noch unbekannte Nebenumstände mit im Spiele sind, welche ab und an eine regelrechte Fällung vereiteln; dass jedoch die Magnesia ungeachtet der vorhandenen Ammonsalze in bald grösserer bald geringerer Menge von dem Eisen mit niedergeschlagen wird, davon geben die Erfahrungen Zeugniss, welche ich bei mehreren meiner Hornblenden gemacht habe. Zum Beweise führe ich hier die Hornblende von Ersby an.

Bei dieser fand sich in der Flüssigkeit, welche die Hauptmenge der Magnesia enthalten sollte, also in dem Filtrat des Kalkes, nur 1,97 Procent, in dem Filtrat von beiden Sesqui-

rxyden gemeinsam 0,54 Procent, dagegen in dem ersten Filtrat des Eisens 8,54 Procent und in dem zweiten Filtrat des Eisens der Rest von 4,10 Procent. Man sieht also, mit welcher Energie das Eisen die Magnesia festhält und mit niederreisst.

Dieser Umstand veranlasste mich, nicht allein den Niederschlag von Eisen, Thonerde und Titan zusammen mit heisser verdünnter Salzsäure wieder zu lösen und dann zum zweiten Male zu fällen, sondern auch Eisen und Thonerde nach der Trennung durch die Natronschmelze doppelt zu fällen. Die aus den verschiedenen Filtraten als phosphorsaure Ammonmagnesia ausgefällte Magnesia wurde ebenso wie die Hauptmenge derselben auf dem Filter mit heisser verdünnter Salzsäure gelöst, die sämmtlichen Lösungen vereinigt, und aus dieser Gesammtlösung dann endlich die ganze Magnesia durch Ammoniak wieder niedergeschlagen. Ist die phosphorsaure Ammonmagnesia rein, so fällt sie als ein schwerer weisser krystallinischer Niederschlag aus, der sich schnell absetzt und eine Prüfung der klaren darüber stehenden Flüssigkeit zulässt. Ist dagegen der Niederschlag amorphflockig, so liegt eine Verunreinigung, häufig durch Spuren von Mangan, vor, welche durch Schmelzen mit Soda, Behandeln mit Methylalcohol und Brom zu entfernen ist. — Die Analyse wird allerdings durch diese umständlichen Vorsichtsmassregeln, durch das fortwährende Lösen der Niederschläge und Wiederfällen nicht gerade vereinfacht; dieselben sind aber bei einem so hohen Procentgehalt an Magnesia, wie ihn die Hornblenden durchweg haben, der ja sogar bis auf 23 Procent steigt, dringend geboten. — Zugleich erhält man auf diese Weise Eisen und Thonerde möglichst rein. Das Eisen wurde nach der zweiten Fällung im Platintiegel gewogen als Oxyd, zur Controle aber darnach im Wasserstoffstrom reducirt und dann in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Hierbei hinterblieb in der Regel ein geringer brauner Rückstand, der, vielleicht noch etwas Thonerde enthaltend, meistens aber wohl aus den Gefässen stammende Kieselsäure war. Immerhin zeigte sich bei der Titration mit Chamäleonlösung stets eine Differenz

gegen die Gewichtsbestimmung als Oxyd, die in einigen Fällen bis zu 0,5 Procent anwuchs. —

Bei der Bestimmung der Thonerde sei hier nur noch erwähnt, dass dieselbe nach den von mir gemachten Beobachtungen unter allen Umständen selbst da, wo sie nur in geringen Mengen bestimmt werden soll, ein ca. 6—7 Minuten langes energisches Glühen vor dem Gebläse erfordert, um dann sofort nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen zu werden. Es entstehen sonst, namentlich bei grösseren Mengen von Thonerde, merkliche Gewichtszunahmen, die das unangenehme Plus der Silicatanalysen zu unbequemen Dimensionen anwachsen lassen. Der Kalk wurde aus dem mit Essigsäure angesäuerten durch Eindampfen stark eingeengten Filtrat von $R_2 O_3$ mit Ammoniumoxalat ausgefällt. Die Fällung wurde stets aus siedender Lösung mit ebenfalls siedendem Fällungsmittel vorgenommen; es setzt sich dann das entstehende Calciumoxalat schnell ab, bedarf jedoch zum vollständigen Ausfallen mindestens 12—14 Stunden, während welcher Zeit ein ab und zu wiederholtes, vorsichtiges Umschütteln der mit Essigsäure zu übersättigenden Flüssigkeit die Reaktion wesentlich unterstützt. Ich sah mich durch das reichliche Mitausfallen von Alkali mit dem Kalk veranlasst, auch diesen wieder auf dem Filter in heisser verdünnter Salzsäure zu lösen und dann durch Ammoniak wieder auszufällen. Jedoch trotz dieser Vorsichtsmassregel vernothwendigte sich immer noch ein andauerndes, bei grösseren Mengen mindestens 15 Minuten langes, Glühen des Kalks vor dem Gebläse, um die letzten Spuren von Alkali los zu werden. Ob dieses erreicht ist, kann man ungefähr durch Abglühen an der Innenseite des Tiegeldeckels erkennen; sichere Gewähr dafür leistet jedoch nur die Gewichtsconstanz.

Zur Bestimmung der Alkalien wurde in allen Fällen mit Schwefelsäure und Flusssäure aufgeschlossen. Diese Methode reicht zur Zersetzung der Hornblende vollkommen aus, wie mir die überaus klare Lösung der Sulfate in Salzsäure immer bewies, verlangt allerdings ein äusserst sorgfältiges und feines Pulvern des Materials. Die mit einigen Tropfen koncentrirter Salpetersäure oxydirte salzsaure Lösung wurde zunächst von

den Sesquioxyden und der Titansäure befreit der dieselben enthaltende Niederschlag immer zu etwaigen Controlbestimmungen aufbewahrt) und darauf der Kalk als Oxalat gefällt. Selbstredend wurde auch hier im Interesse des mitgerissenen Alcali der Calciumoxalatniederschlag wieder gelöst und zum zweiten Male gefällt. Der ihm nun noch anhaftende Rest von Alcali kann ihm jedoch durch eine nochmals wiederholte Fällung nicht mehr entzogen werden, wie ich experimentell nachgewiesen habe. Eine solche ist auch wegen der vielen dadurch in die Analyse hineinkommenden Ammonsalze wohl kaum zu wünschen. Man muss also diese immerhin doch nur winzige Menge ihrem Schicksal überlassen. —

Nach der Abscheidung des Calciums wird das Filtrat in einer grossen Platinschale zur Trockne verdampft, die sich ausscheidenden Ammonsalze über freier Flamme verjagt, und der Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen. Zur Beseitigung der in der Lösung noch enthaltenen Schwefelsäure befolgte ich die von Herrn Professor Jannasch stets angewandte Methode, nach welcher die Schwefelsäure durch Bleiacetat ausgefällt, und das überschüssige Blei hinwiederum durch Schwefelwasserstoff als Sulfid niedergeschlagen und abfiltrirt wird. Der Rückstand des mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure versetzten und zur Trockne verdampften Filtrats enthält neben den Chloriden der Alcalien noch das des Magnesiums. Dieses wird auf die bekannte Weise durch Quecksilberoxyd entfernt, so dass dann endlich zur definitiven Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid und des Natriums als Natriumsulfat geschritten werden kann. Man darf aber unter keinen Umständen unterlassen, das Natriumsulfat auf Magnesia zu prüfen.

Bei der grossen Wichtigkeit, welche die Bestimmung der Oxydationsstufen des Eisens für die Constitution der Hornblende hat, brauche ich wohl kaum hervorzuheben, dass ich auf die Eisenoxydulbestimmung ganz besondere Sorgfalt verwandt habe. Ich arbeitete bei den ersten Analysen nach zwei verschiedenen Methoden, nämlich nach Mitscherlich (Aufschliessung des Materials mit Schwefelsäure in der Bombe)

und nach Pebal-Dölter (Aufschliessung der Substanz mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Flusssäure im Kohlensäurestrom). Dabei ergab die Mitscherlich-sche Methode keine zuverlässigen und sicheren Resultate; ich fand in der Hornblende von Ersby in vier Versuchen nach dieser Methode 4,23 Proc., 3,29 Proc., 3,94 Proc. und 4,61 Proc. Fe O. Ebenso bei der Hornblende von Pierpoint I in drei Versuchen: 0,5 Proc., 1,02 Proc. und 0,93 Proc. Fe O. Die Werthe wechseln also ganz bedeutend und können durchaus nicht concurriren mit denen, welche ich mit der zweiten, der Pebal-Dölter'schen Methode erzielte. Mit Hülfe derselben fand ich für die Hornblende von Ersby den Eisenoxydulgehalt in vier Versuchen gleich 4,65 Proc., 4,67 Proc., 4,72 Proc., 4,76 Proc. In der Hornblende von Pierpoint I in drei Versuchen gleich 1,31 Proc., 1,39 Proc. und 1,35 Proc. Worin diese Ungenauigkeiten in der Mitscherlich'schen Bestimmungsweise ihren Grund haben, habe ich selbst nicht weiter untersucht; jedenfalls spielt die Temperatur eine Hauptrolle dabei. Ich kann nicht umhin, hier auf die Untersuchungen über Turmalin von Georg Kalb zu verweisen, welches derelbe in der mineralanalytischen Abtheilung des hiesigen Universitätslaboratoriums im Sommer 1888 speciell in Bezug auf Eisenoxydulbestimmungen nach Mitscherlich angestellt hat. Es genügte mir, dass die Pebal-Dölter'sche Methode scharfe Resultate ergab, um mich auf diese zu beschränken. Der von mir zur Ausführung der Bestimmungen benutzte Apparat, welcher übrigens von Herrn Professor Jannasch zu dessen Privatgebrauch zusammengesetzt und von demselben mir freundlichst zur Verfügung gestellt war, hat folgende Construction:

Den Haupttheil des Apparates bildet eine auf einem kleinen Sandbade stehende doppelt tubulirte Glasglocke von ca. 18 Ctm. Durchmesser und 13 Ctm. Höhe, unter welcher die Zersetzung in einem grossen unbedeckten Platintiegel vorgenommen wird. Die in einem Kipp'schen Apparate aus Marmor und im Verhältniss von 1 : 3 verdünnter reiner Salzsäure dargestellte, gut gewaschene Kohlensäure wird durch ein genügend weites und mit Hülfe eines gut schliessenden

Korkes eingesetztes Rohr in den einen der Tuben eingeführt, während der andere, offene dasselbe wieder entweichen lässt. Zunächst prüfte ich nun meine Flusssäure mit Kaliumpermanganatlösung auf ihre Reinheit. Jedoch der erste Tropfen derselben erzeugte eine so intensive Rothfärbung, dass an eine Verunreinigung durch irgend welche reducirende Substanzen, als Schwefelwasserstoff, schweflige Säure etc. garnicht zu denken war. Alsdann übergoss ich in dem besagten grossen Platintiegel die abgewogene, sehr fein gepulverte Substanzmenge (ca. 0,6—0,7 Grm), mit ca. 9 Ccm. conc. $H_2 SO_4$, rührte mit einem Platinstabe gut um, um die in der Masse enthaltene Luft zu entfernen, und gab dann nach und nach unter Bedecken des Tiegels die nöthige Menge der etwas verdünnten Flusssäure hinzu. Nachdem dann der Deckel und obere Rand des Tiegels mit nicht zu vielem kalten Wasser sauber abgespritzt waren, setzte ich den letzteren auf das Sandbad, bedeckte mit der Glasglocke, schloss durch eine dicke Sandschicht an dem untern Rande derselben die atmosphärische Luft ab und liess nun in einem lebhaften Strom Kohlensäure durch den Apparat streichen. Sobald die Luft aus der Glocke verdrängt und durch die Kohlensäure ersetzt war, begann ich mit dem Erhitzen durch eine ca. 5 Ctm. hohe Gasflamme. Nach einer Zeit von zwei Stunden war die Aufschliessung stets vollendet. Ich liess dann im gleichmässig lebhaften Kohlensäurestrom erkalten und titrirte immer sofort, nachdem die Operation als beendigt anzusehen war. Eine bedeutende Annehmlichkeit, welche diese Methode namentlich vor der Mitscherlich'schen auszeichnet, liegt einerseits in der bequemen Art und Weise, auf welche man die Masse zum Zweck der Titration in das Becherglas schaffen kann, und welche bei nicht zu ungeschicktem Arbeiten jeglichen Verlust ausschliesst; andererseits darin, dass die Lösung eine klare und durchaus farblose ist, wodurch Irrthümer über das Eintreten der Farbenreaction absolut in Wegfall kommen. Die bei den einzelnen Analysen angegebenen Eisenoxydulbestimmungen sind ein beredtes Zeugniss für die Genauigkeit der Methode. In jedem Falle wurden zwei bis drei

verschiedene Bestimmungen gemacht, deren Durchschnitt die massgebende Procentzahl lieferte.

Die Fluorbestimmungen wurden nach der bekannten Rose'schen Methode ausgeführt. —

Bezüglich des Wassergehaltes hielt auch ich es für „ein wissenschaftliches Gebot", wie es Berwerth mit Recht nennt, denselben mit zu den constituirenden Bestandtheilen der Hornblende zu rechnen. Auch das von mir verwandte Analysenmaterial war rein und frisch und mit den uns heute zu Gebote stehenden Mitteln von fremden Beimengungen und zersetztem verwitterten Material befreit. Wenn also dennoch in den Analysen stets ein Wassergehalt von ca. $1\frac{1}{2}$ Procent figurirt, so ist unmöglich anzunehmen, dass dies Wasser hygroskopisches sei, zumal dasselbe in der Regel zum grössten Theil erst bei den höchsten Hitzegraden entwich.

Zur Bestimmung des Wassers bediente ich mich der Methode von Jannasch, nach welcher die Substanz in einem Bajonettrohr mit Bleichromat geglüht wird, während das Wasser in einem vorgelegten Chlorcalciumrohr aufgefangen wird. Die Methode ist von Vogel in seiner Arbeit „Ueber die chemische Zusammensetzung des Vesuvians" des Genaueren beschrieben worden; ich kann mich also mit einem Hinweis auf jene Beschreibung begnügen. Die Resultate, welche ich mit Hülfe dieser Methode erzielte, stimmen untereinander sehr scharf überein, und dürfte dieser Umstand im Verein mit der Einfachheit der ganzen Operation die Methode meiner Ansicht nach für die Silicatanalyse äusserst empfehlenswerth machen.

Die Bestimmungen der specifischen Gewichte wurden mit gröblich gepulvertem Material (ca. 2 g) im Pyknometer ausgeführt. Um die solchen pulverförmigen, fein vertheilten Substanzen mit grosser Beharrlichkeit anhaftenden Luftblasen nach Möglichkeit zu entfernen, wurde die Substanz im Pyknometer soweit mit destillirtem Wasser bedeckt, dass das Gefäss gut halb gefüllt war. Sodann wurde das Pyknometer unter eine Glocke gebracht, die mit Hülfe einer gut wirkenden

Wasserstrahlpumpe möglichst luftleer gemacht war, blieb ungefähr eine Stunde unter derselben stehen und wurde erst dann ganz mit Wasser gefüllt und gewogen.

Hornblende von Pierpoint III.

Das Material, welches ich aus der Mineralienhandlung von Dr. Schuchardt in Görlitz bekam, bestand aus einem Haufwerk kleinerer und grösserer Krystalle von dunkelgrüner bis grauer Farbe, von denen einzelne zu schöner Entwickelung gelangt waren. Fast alle zeigten jedoch nur die Flächen der Verticalzone, und nur an einzelnen Krystallindividuen waren auch die Terminalflächen theilweise ausgebildet, sodass sich ihre Gestalt im Allgemeinen aus folgenden Flächen combinirte.

$$\infty P \infty \ (100) \quad \infty P \infty \ (010)$$
$$\infty P \ (110) \quad P \infty \ (011) \quad - P \ (111)$$

Die Vertikalflächen zeigten starken Glanz und unzählige Risse und Sprünge in der Richtung der Spaltbarkeit im Gegensatz zu den Terminalflächen, bei denen der Glanz nicht so sehr hervortrat. Vergesellschaftet fand ich die Hornblende mit Quarz und vereinzelten Glimmerpartien.

Das ausgesuchte Material, welches in diesen kleinen Stückchen mehr grau als grün aussah, zeigte auf den Spaltflächen vielfach deutlichen Perlmutterglanz in Folge der bedeutenden Spaltbarkeit, vielleicht aber auch in Folge eingelagerter Glimmerblättchen. Das weisse Pulver schmolz vor dem Gebläse zu einer gelben schwachglänzenden Masse zusammen.

Die quantitative Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,8418 Grm. Substanz gaben mit kohlensaurem Natron im Platintiegel aufgeschmolzen 0,4706 Grm. Kieselsäure; 0,1031 Grm. Kalk; 0,5365 Grm. Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,1933 Grm. Magnesia; 0,0109 Grm. Thonerde; 0,0272 Grm. Eisenoxyd.

II. 1,0564 Grm. Substanz gaben mit Schwefelsäure und Flusssäure aufgeschlossen 0,1305 Grm. Kalk; 0,0365 Grm. Kaliumplatinchlorid, entsprechend 0,0071 Grm. Kali; 0,0302 Grm. Natriumsulfat, entsprechend 0,0131 Grm. Natron.

III. Bei der nach Rose ausgeführten Fluorbestimmung gaben 1,1129 Grm. angewandte Substanz 0,0141 Grm. Fluorcalcium, entsprechend 0,0069 Grm. Fluor. Das Fluorcalcium wurde mit conc. Schwefelsäure befeuchtet, auf dem Wasserbade erwärmt und entwickelte dabei stechend riechende, das Glas ätzende Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure. Das auf diese Weise resultirende Calciumsulfat wog 0,0237 Grm., während die Theorie 0,0246 Grm. verlangt.

IV. a) 0,9447 Grm. Substanz lieferten nach der Methode von Jannasch mit Bleichromat aufgeschlossen 0,0184 Grm. Wasser.

b) 0,7562 Grm. Substanz nach derselben Methode wie in IVa. aufgeschlossen lieferten 0,0152 Gr. Wasser.

V. a) 0,5936 Grm. Substanz nach der Methode von Pebal und Dölter aufgeschlossen verbrauchten 1,95 Ccm. Chamäleon; 1 Ccm. Chamäleon entsprach 0,005977 Gcm. Eisen; 1,95 Ccm. entsprechen also 0,01404 Grm. Eisenoxydul.

b) 0,6133 Grm. Substanz nach derselben Methode aufgeschlossen wie in Va. verbrauchten 1,95 Ccm. Chamäleon; 1 Ccm. Chamäleon entsprach 0,005977 Grm. Eisen; 1,95 Ccm. entsprechen demnach 0,01404 Grm. Eisenoxydul.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts wurden 1,0023 Grm. Substanz verwandt; dieselben verdrängten bei 22° C. 0,3306 Grm. Wasser, woraus sich das specifische Gewicht = 3,031 ergiebt.

Aus dieser direct gefundenen Zusammensetzung berechnet sich das Procentverhältniss der Bestandtheile folgendermassen:

	I.	II.	III	IV. a.	IV. b.	V. a.	V. b.	Mittel.
Kieselsäure	55,90	—	—	—	—	—	—	55,90
Magnesia	22,96	—	—	—	—	—	—	22,96
Kalk	12,25	12,35	—	—	—	—	—	12,25
Eisenoxydul	—	—	—	—	—	2,36	2,29	2,33
Eisenoxyd	0,78	—	—	—	—	—	—	0,78
Thonerde	1,29	—	—	—	—	—	—	1,29
Kali	—	0,66	—	—	—	—	—	0,66
Natron	—	1,24	—	—	—	—	—	1,24
Fluor	—	—	0,62	—	—	—	—	0,62
Wasser	—	—	—	1,95	2,01	—	—	1,98
								100,01

Berechnet man nach diesen Zahlen, gestützt auf die Isomorphie der betreffenden Verbindungen, Eisenoxydul auf Magnesia, Eisenoxyd auf Thonerde, und Kali auf Natron, und bringt das ganze dann auf 100, so gestaltet sich die Zusammensetzung folgendermassen:

Kieselsäure	56,77
Magnesia	24,63
Kalk	12,44
Thonerde	1,82
Natron	1,70
Fluor	0,63
Wasser	2,01
	100,00

Der Versuch, an der Hand dieser Zahlen die Analyse zu interpretiren und die richtigen Mengenverhältnisse der einzelnen Verbindungen festzustellen, wollte mir in keiner Weise gelingen. Endlich veranlasste mich der schon oben erwähnte Glimmer, welcher mir beim Auslesen des Analysenmaterials aufgestossen war, die vorliegende Hornblende in einem Dünnschliff auf eventuelle Einschlüsse derartigen Glimmers zu prüfen. Allerdings zeigten sich denn auch in diesem thatsächlich Glimmerblättchen eingesprengt. Eine genauere Untersuchung, welche an den grösseren beim Auslesen des Mate-

rials aufgefundenen Partien vorgenommen wurde, liess den Glimmer als Phlogopit erkennen.

Um die Natur des Glimmers zu eruiren, wurde zunächst der Weg der mineralogischen Untersuchung eingeschlagen. Dieselbe, welche Herr Privatdocent Dr. Rinne-Berlin die Liebenswürdigkeit hatte vorzunehmen, deutete in allen Stücken darauf hin, dass ich es mit Phlogopit zu thun hatte. Jedoch versagte eine nicht unwesentliche Bestimmung wegen der theilweisen Verwitterung des Materials, so dass von dieser Seite der Beweis nicht in erschöpfender Weise geführt werden konnte. Um aber jedem Zweifel aus dem Wege zu gehen, unterzog ich mich der mühseligen Arbeit, nach der von Rosenbusch angegebenen Methode den Glimmer von dem übrigen Material zu isoliren, um dann durch die quantitative Analyse seine Zusammensetzung zu konstatiren. Dieselbe stimmte fast genau mit der procentarischen Zusammensetzung überein, welche der von Tschermack für den Phlogopit aufgestellten Formel entspricht:

Fe_2O_3	0,87
FeO	0,26
SiO_2	42,91
MgO	28,80
Al_2O_3	13,48
Na_2O	7,00
Fl	4,10
H_2O	2,81
	100,23

Hiervon ausgehend machte ich mich nun daran, die Menge des vorhandenen Glimmers genau zu bestimmen, um diese dann aus der Analyse zu eliminiren. Da ich nun unmöglich annehmen konnte, dass die in der Analyse gefundenen Sesquioxyde in der Höhe von 1,82 Procent zu den integrirenden Bestandtheilen in der Hornblende-Constitution gehören könnten, so glaubte ich mich berechtigt, die gesammte Thonerdemenge der Glimmerverunreinigung zutheilen zu können. Von dieser ausgehend kam ich also zu folgenden Zahlen:

1,82 Procent Thonerde beanspruchen 5,71 Procent Kieselsäure, 3,69 Proc. Magnesia, 0,87 Proc. Natron, 0,38 Proc. Wasser und 0,62 Procent Fluor. Es bleibt also von dem in der Analyse gefundenen Fluor noch 0,01 Proc. übrig, während die gesammte Phlogopitmenge 13,09 Proc. beträgt.

Wenn wir diese Zahlen in Abzug bringen von unserer Analyse, so zeigt sich die Zusammensetzung nunmehr im folgenden Verhältniss:

Phlogopit . . .	13,09
Kieselsäure . . .	51,06
Magnesia	20,94
Kalk	12,44
Natron	0,83
Wasser	1,63
	99,99.

Wir berechnen den Analysenrest auf 100.

Kieselsäure . . .	58,75
Magnesia . . .	24,09
Kalk	14,32
Natron	0,96
Wasser	1,88
	100,00.

Und kommen nun leicht auf Grund dieser Zahlen, welche uns die wahre Zusammensetzung der Hornblende veranschaulichen, nach Umrechnung der Procentzahlen auf die einzelnen Elemente zu den Atomquotienten, welche das folgende Verbindungsverhältniss ergeben:

SiO_2	MgO	CaO	Na_2O	H_2O
9,80	6,02	2,56	0,31	2,09.

Unter der Annahme, dass nur das Wasser etwas zu hoch bestimmt sei, können wir dafür folgende Formel setzen:

$$32\ SiO_2,\quad 19\ MgO,\quad 8\ CaO,\quad Na_2O,\quad 4\ H_2O.$$

Demnach wäre also diese Hornblende als aus reinen Bisilicaten zusammengesetzt anzunehmen und zwar in dem folgenden Verhältniss:

$19\ MgSiO_3$
$8\ CaSiO_3$
Na_2SiO_3
$4\ H_2SiO_3$.

Hornblende von Pierpoint I.

Das zur Untersuchung verwandte Material wurde von einem ebenfalls aus dem Mineraliencabinet von Dr. Schuchardt in Görlitz stammenden faustgrossen Handstück genommen, welches sich aus einer Unmenge meist sehr kleiner wirr durcheinander gewachsener Krystallindividuen zusammensetzte. Dieselben waren zum Theil wohl ausgebildet und zeigten Combinationen von:

∞ P ∞ (100) ∞ P (110) − P (111) und P (011).

Drei möglichst schön und klar entwickelte Krystalle von braungrüner Farbe wurden von dem Handstück losgelöst und zur Analyse verbraucht. Das rein weisse Pulver schmolz vor dem Gebläse bei anhaltendem Glühen zu einer matten weissen schwach gelblich gefärbten Masse zusammen. Ausser der Hornblende fand ich an dem Stücke wesentliche Mengen von Kalkspath und auch vereinzelte Phlogopitblättchen.

Die Resultate der quantitativen Analyse ergaben die folgende Zusammensetzung:

I. 1,114 Grm. Substanz lieferten mit kohlensaurem Natron im Platintiegel aufgeschlossen 0,6365 Grm. Kieselsäure, 0,1348 Grm. Kalk, 0,6759 Grm. Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,2435 Magnesia, 0,0023 Grm. Titansäure, 0,0234 Grm. Thonerde, 0,0201 Grm. Eisenoxyd.

II. 1,1378 Grm. Substanz gaben mit Schwefelsäure und Flusssäure aufgeschlossen 0,1376 Grm. Kalk, 0,0539 Grm. Kaliumplatinchlorid, entsprechend 0,0104 Grm. Kali, 0,0791 Grm. Natriumsulfat, entsprechend 0,0346 Grm. Natron, 0,0109 Grm. Lithiumsulfat, entsprechend 0,0029 Grm. Lithion.

III. Die zur Fluorbestimmung nach Rose verwandten 1,1333 Grm. Substanz lieferten 0,021 Grm. Fluorcalcium, entsprechend 0,0102 Grm. Fluor. Nach dem Vertreiben des Fluors durch Befeuchten mit conc Schwefelsäure und Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei die entweichende Fluorwasserstoffsäure sich durch ihren stechenden Geruch und Aetzen von Glas nachweisen liess, wog die resultirende Menge von Calciumsulfat 0,0356 Grm., während der Theorie 0,0367 Grm. entsprochen hätten.

IV. a) 0,9451 Grm. Substanz nach der Methode von Jannasch mit Bleichromat aufgeschlossen lieferten 0,0128 Grm. Wasser.

b) 0,7208 Grm. Substanz nach derselben Methode aufgeschlossen ergaben 0,0103 Grm. Wasser.

c) 0,6926 Grm. Substanz nach derselben Methode aufgeschlossen lieferten 0,0102 Grm. Wasser.

V. a) 0,9951 Grm. Substanz nach der Methode von Pebal-Dölter aufgeschlossen beanspruchten 1,7 Ccm. Chamäleon à 0,005977 Grm. Eisen; demnach entsprachen 1,7 Ccm. Chamäleon 0,0131 Grm. Eisenoxydul.

b) 0,6671 Grm. Substanz nach derselben Methode aufgeschlossen verbrauchten 1,2 Ccm. Chamäleon, 1 Ccm. entsprach 0,005977 Grm. Eisen, 1,2 Ccm. entsprachen also 0,0092 Grm. Eisenoxydul.

c) 0,7344 Grm. Substanz, ebenfalls nach derselben Methode aufgeschlossen, erforderten 1,3 Ccm. Chamäleon, 1 Ccm. entsprach 0,005977 Grm. Eisen, 1,3 Ccm. entsprachen also 0,0099 Grm. Eisenoxydul.

Das specifische Gewicht wurde bei 18° mit 2,1607 Grm. gröblich gepulverter Substanz bestimmt. Dieselben verdrängten 0,7182 Grm. Wasser, woraus sich das specifische Gewicht = 3,008 ergiebt.

Aus den vorstehenden Analysenresultaten bestimmen sich folgende Procentzahlen:

	I.	II.	III.	IV.			V.			Mittel.
				a.	b.	c.	a.	b.	c.	
Kieselsäure	57,13	—	—	—	—	—	—	—	—	57,13
Titansäure	0,20	—	—	—	—	—	—	—	—	0,20
Magnesia	21,86	—	—	—	—	—	—	—	—	21,86
Kalk	12,10	12,09	—	—	—	—	—	—	—	12,09
Eisenoxydul	—	—	—	—	—	—	1,31	1,39	1,35	1,35
Eisenoxyd	0,29	—	—	—	—	—	—	—	—	0,29
Thonerde	2,10		—	—	—	—	—	—	—	2,10
Kali	—	0,91	—	—	—	—	—	—	—	0,91
Natron	—	3,03	—	—	—	—	—	—	—	3,03
Lithion	—	0,26	—	—	—	—	—	—	—	0,26
Wasser	—	—	—	1,35	1,42	1,47	—	—	—	1,42
Fluor	—	—	0,90	—	—	—	—	—	—	0,90
										101,54

Wandelt man nach diesen Zahlen die Titansäure in die äquivalente Menge Kieselsäure um, das Eisenoxydul in Magnesia, das Eisenoxyd in Thonerde, das Kali und Lithion in Natron und berechnet die Analyse auf 100, so erhält man für die reducirte Analyse die folgenden Werthe:

Kieselsäure . . .	56,86
Magnesia	22,44
Kalk	12,01
Thonerde	2,26
Natron	4,13
Wasser	1,41
Fluor	0,89
	100,00.

Bei dem Versuch, auf Grund dieser procentarischen Zusammensetzung eine Formel für die Hornblende aufzustellen, konnte ich auch hier nicht zu einfachen Verbindungsverhältnissen gelangen. Namentlich unüberwindliche Schwierigkeiten stellte mir der geringe Gehalt an Thonerde und Fluor entgegen. Da ich nun auch diese Hornblende mit Phlogopit vergesellschaftet gefunden hatte, glaubte ich diese beiden störenden

Bestandtheile anstandslos jener Glimmerverunreinigung zuschreiben zu können, und wie sehr ich im vorliegenden Falle zu dieser Annahme berechtigt war, zeigt das Resultat, welches die folgende Berechnung ergeben hat:

Ich machte dieselbe Phlogopitformel grundleglich wie bei der vorigen Hornblende und berechnete für 2,26 Proc. Thonerde den entsprechenden Werth an Kieselsäure, Magnesia, Natron, Wasser und Fluor. Es resultirten daraus die folgenden Zahlen:

Kieselsäure . . .	7,08
Magnesia	4,58
Thonerde	2,26
Natron	1,08
Wasser	0,10
Fluor	0,70
	15,80

Die ursprünglich gefundene Fluormenge wird also nicht ganz von dem Glimmer beansprucht, doch ist der Rest von 0,19 Procent nicht so gross, dass sich bedenkliche Einwürfe darauf gründen liessen. Die Gesammtmenge des beigemengten Phlogopit beträgt nach obigen Zahlen 15,80 Procent, bringt man diese in Abzug, so findet das Analysenresultat in folgenden Zahlen Ausdruck:

Phlogopit	15,80
Kieselsäure . . .	49,78
Magnesia	17,86
Kalk	12,01
Natron	3,05
Wasser	1.31
(Fluor	0.19)
	100,00

Berechnet man den Analysenrest auf 100, so zeigt sich in folgenden Zahlen der reducirten Analyse die Zusammensetzung der reinen Hornblende:

Kieselsäure . . .	59,25
Magnesia	21,26
Kalk	14,30
Natron	3,63
Wasser	1,56
	100,00

Nach der Umrechnung dieser Procentzahlen auf die einzelnen Elemente gelangt man zu den Atomquotienten, welche das folgende Verbindungsverhältniss ergeben:

$Si\,O_2$	$Mg\,O$	$Ca\,O$	$Na_2\,O$	$H_2\,O$
9,8	5,3	2,5	1,1	1,7

welches folgender Formel entspricht:

$$20\,Si\,O_2 \quad 10\,Mg\,O \quad 5\,Ca\,O \quad 2\,Na_2\,O \quad 3\,H_2\,O.$$

Wir haben also auch in der vorliegenden Hornblende eine isomorphe Mischung von Bisilicaten und zwar in folgendem Verhältniss:

$$\begin{array}{l} 10\,Mg\,Si\,O_3 \\ 5\,Ca\,Si\,O_3 \\ 2\,Na_2\,Si\,O_3 \\ 3\,H_2\,Si\,O_3. \end{array}$$

Hornblende von Pierpoint II.

Dieses Vorkommen, welches denselben Ursprung in Bezug auf seinen Fundort hat, entspricht auch in seinem Aussehen im Wesentlichen jenen soeben besprochenen Hornblenden von Pierpoint. Es ist ebenfalls ein Aggregat verschiedener grosser Krystalle von brauner Farbe, welche Combinationen von:

$$\sim P \infty\ (100) \sim P\ (110) - P\ (111)\ P\ (011)$$

aufweisen. In der Masse der Hornblende steckten an verschiedenen Stellen des Handstückes kleine Häufchen von Phlogopitblättchen. Das Analysenmaterial zeigte im gepulverten Zustande eine rein weisse Farbe; vor dem Gebläse schmolz es bei anhaltendem Glühen zum grössten Theil zu einer matt aussehenden Masse zusammen, welche nicht mehr rein weiss, sondern stark gelblich gefärbt war.

Auch dieses Vorkommniss erhielt ich aus dem Mineraliencabinet von Dr. Schuchardt in Görlitz.

Die quantitative Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

I. 0,9823 Grm. bei 110° getrockneter Substanz ergaben mit kohlensaurem Natron im Platintiegel aufgeschmolzen 0,5483 Grm. Kieselsäure; 0,1226 Grm. Kalk; 0,6163 Grm. Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,2221 Grm. Magnesia; 0,0315 Grm. Thonerde; 0,02134 Grm. Eisenoxyd und 0,0016 Grm. Titansäure.

II. 1,0494 Grm. Substanz mit conc. Schwefelsäure und Flusssäure aufgeschlossen lieferten 0,1332 Grm. Kalk; 0,0350 Grm. Kaliumplatinchlorid, entsprechend 0,0067 Grm. Kali und 0,0465 Grm. Natriumsulfat, entsprechend 0,0203 Grm. Natron.

III. a) 0,7138 Grm. Substanz mit Flusssäure und Schwefelsäure im Kohlensäurestrom aufgeschlossen verbrauchten 0,65 Ccm. Chamäleonlösung; 1 Ccm. entsprach 0,005977 Grm. Eisen; 0,65 Ccm. also 0,004995 Grm. Eisenoxydul.

b) 0,7595 Grm. Substanz nach derselben Methode aufgeschlossen verbrauchten 0,7 Ccm. Chamäleonlösung; 1 Ccm. entsprach 0,005977 Grm. Eisen; 0,7 Ccm. demnach 0,005379 Grm. Eisenoxydul.

c) 0,7728 Grm. Substanz ebenfalls nach der Methode von a und b aufgeschlossen verlangten 0,7 Ccm. Chamäleonlösung; 1 Ccm. entsprach 0,005977 Grm. Eisen, 0,7 Ccm. also 0,0053793 Grm. Eisenoxydul.

IV. Bei der nach der Rose'schen Methode ausgeführten Fluorbestimmung lieferten 0,9621 Grm. der angewandten Substanz 0,0258 Grm. Fluorcalcium, entsprechend 0,0126 Grm. Fluor.

Das Fluorcalcium entwickelte nach dem Anfeuchten mit conc. Schwefelsäure und Erwärmen auf dem Wasserbade stechend riechende Dämpfe, welche das Glas stark anätzten

und somit als Fluorwasserstoffgasdämpfe characterisirt wurden. Das durch diese Manipulation in Calciumsulfat übergeführte Calciumfluorid wog 0,0431 Grm. gegen 0,0449 Grm. der Theorie nach.

V. a) 0,8143 Grm. Substanz nach der Methode von Jannasch mit Bleichromat aufgeschlossen lieferten 0,0107 Grm. Wasser.

b) 0,9003 Grm. Substanz nach derselben Methode aufgeschlossen ergaben 0,0111 Grm. Wasser.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes wurden 1,9914 Grm. Substanz verwendet. Dieselben verdrängten im Pyknometer 0,6649 Grm. Wasser bei einer Temperatur von 22° Cels. Daraus folgt das specifische Gewicht = 2,981.

Aus den Ergebnissen der quantitativen Analyse berechnet sich folgende procentarische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.			IV.	V.		Mittel
			a.	b.	c.		a.	b.	
Kieselsäure	55,82	—	—	—	—	—	—	—	55,82
Titansäure	0,16	—	—	—	—	—	—	—	0,16
Magnesia	22,61	—	—	—	—	—	—	—	22,61
Kalk	12,48	12,70	—	—	—	—	—	—	12,59
Eisenoxydul	—	—	0,69	0,70	0,69	—	—	—	0,69
Eisenoxyd	0,82	—	—	—	—	—	—	—	0,82
Thonerde	3,21	—	—	—	—	—	—	—	3,21
Kali	—	0,62	—	—	—	—	—	—	0,62
Natron	—	1,93	—	—	—	—	—	—	1,93
Fluor	—	—	—	—	—	1,31	—	—	1,31
Wasser	—	—	—	—	—	—	1,31	1,23	1,27
									101,03.

Berechnet man auch hier wieder das Eisenoxydul auf die äquivalente Menge Magnesia, Eisenoxyd auf Thonerde, Kali auf Natron und endlich die Spur Titansäure auf Kieselsäure und bringt sodann das ganze auf 100, so erscheint die also reducirte Analyse in folgenden Verhältnissen:

Kieselsäure . . .	55,84
Magnesia	22,95
Kalk	12,58
Thonerde	3,72
Natron	2,33
Wasser	1,27
Fluor	1,31
	100,00.

Ich machte den Versuch, mit Hülfe dieser Zahlen zu einem einfachen Verbindungsverhältniss zu gelangen. Die Berechnung führte aber, wie ich vorausgesehen hatte, zu einem negativen Resultat. Es lag auf der Hand, dass das Verbindungsverhältniss durch Spuren von Phlogopitverunreinigungen verdunkelt wurde. Wieder fand sich in diesem Falle ein Fluorgehalt in der Analyse von nahezu 1,5 Proc.; wieder ein Thonerdegehalt, der, zu klein, um zur Constitution der Hornblende gerechnet werden zu können, das Vorhandensein einer fremdartigen Beimengung mit der grössten Wahrscheinlichkeit annehmen liess. Ausgehend von jenen 3,72 Procent Thonerde berechnete ich die derselben entsprechende Menge der übrigen Bestandtheile des Phlogopit und fand: 3,72 Procent Thonerde verlangen 11,66 Proc. Kieselsäure, 7,54 Proc. Magnesia, 1,79 Proc. Natron, 0,16 Proc. Wasser und 1,13 Proc. Fluor, wonach die gesammte Glimmermenge 26,00 Procent Phlogopit beträgt.

Nach Abzug dieser Zahlen ist die Zusammensetzung des Materials folgende:

Phlogopit . . .	26,00
Kieselsäure . . .	44,18
Magnesia . . .	15,41
Kalk	12,58
Natron	0,54
Wasser	1,11
Fluor	0,18.

Diesen Analysenrest bringen wir auf 100, indem wir von den übrig gebliebenen 0,18 Proc. Fluor absehen und kommen

dann zu folgenden Zahlen, welche der thatsächlichen Zusammensetzung der reinen Hornblende entsprechen würden:

Kieselsäure . . .	59,84
Magnesia . . .	20,88
Kalk	17,04
Natron	0,73
Wasser	1,51
	100,00.

Nach der Umrechnung dieser Zahlen auf die Elemente kommt man zu den Atomquotienten, welche ein Verbindungs-Verhältniss folgender Art bedingen:

SiO_2	MgO	CaO	Na_2O	H_2O
9,98	5,22	3,04	0,23	1,68.

Woraus sich die folgende Formel ableitet:

$$30\,SiO_2 \quad 16\,MgO \quad 9\,CaO \quad Na_2O\ 4\,H_2O.$$

Die vorliegende Hornblende hat demnach folgende einfache Zusammensetzung:

$$16\ Mg\,Si\,O_3$$
$$9\ Ca\,Si\,O_3$$
$$Na_2\,Si\,O_3$$
$$4\ H_2\,Si\,O_3.$$

Hornblende von Snarum.

Zur Untersuchung lag mir ein schwarzer, undurchsichtiger Krystall von ca. 5 Ctm. Länge vor, welcher in der Richtung der Verticalzone säulenförmig ausgebildet war. Die durchaus vorherrschende Fläche war ∞ P ∞ (010), daneben traten zwei oder mehrere Prismenflächen auf, wodurch der ganze Krystall in der Säulenzone gestreift erschien. Endflächen waren nicht vorhanden. Die Farbe des zerschlagenen Materials war glänzend schwarz, in kleinen Splittern grünlich. Auf den Spaltflächen machte sich ein mehr oder minder deutlich hervortretender Perlmutterglanz bemerkbar. Abgesehen von einigem Apatit, welcher äusserlich den Krystall

zum Theil bedeckte, war keine Verunreinigung zu bemerken. Natürlich wurden Krystallfragmente, an denen Apatit bemerkbar war, vom Analysenmaterial ausgeschlossen. Während das Pulver eine graue, ins Hellgrün spielende Farbe zeigte, wies die Schmelze desselben vor dem Gebläse ein fahles Schwarz auf.

Das Material erhielt ich von Dr. Schuchardt in Görlitz.

Die quantitative Analyse ergab die folgenden Resultate:

I. 0,9971 Grm. Substanz im Platintiegel mit kohlensaurem Natron aufgeschmolzen lieferten 0,5327 Grm. Kieselsäure, 0,1021 Grm. Kalk, 0,5042 Grm. Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,1817 Grm. Magnesia, 0,0023 Grm. Titansäure, 0,0311 Grm. Thonerde, 0,107586 Grm. Eisenoxyd.

II. 0,981 Grm. angewandter Substanz mit conc. Schwefelsäure und Flusssäure aufgeschlossen lieferten 0,1012 Grm. Kalk, 0,0075 Grm. Kaliumplatinchlorid, entsprechend 0,0014 Grm. Kali und 0,0712 Grm. Natriumsulfat, entsprechend 0,0311 Grm. Natron.

III. a) 0,6913 Grm. Substanz mit conc. Schwefelsäure und Flusssäure im Kohlensäurestrom aufgeschlossen verbrauchten 6,6 Ccm. Chamäleonlösung, 1 Ccm. entsprach 0,005977 Grm. Eisen, 6,6 Ccm. also 0,050719 Grm. Eisenoxydul.

b) 0,6983 Grm. angewandte Substanz nach derselben Methode aufgeschlossen wie in III a verbrauchten 6,7 Ccm. Chamäleonlösung, 1 Ccm entsprach 0,005977 Grm. Eisen, 6,7 Ccm. entsprachen demnach 0,051487 Grm. Eisenoxydul.

IV. Bei der nach der Rose'schen Methode ausgeführten Fluorbestimmung ergaben 0,8351 Grm. der verarbeiteten Substanz 0,0261 Grm. Fluorcalcium, entsprechend 0,0127 Grm. Fluor. Das mit conc. Schwefelsäure befeuchtete und auf dem Wasserbade erwärmte Fluorcalcium entwickelte stechend riechende, das Glas ätzende Dämpfe von Fluorwasserstoff. Das auf diese Weise erzeugte Calciumsulfat wog 0,0448 Grm. gegen 0,0455 Grm., welche die Theorie verlangt.

V. 0,7251 Grm. angewandte Substanz lieferten nach der Methode von Jannasch mit Bleichromat aufgeschlossen 0,0081 Grm. Wasser.

Die zur Bestimmung des specifischen Gewichtes verwendeten 1,9929 Grm. Substanz verdrängten im Pyknometer 0,6447 Grm. Wasser bei einer Temperatur von 22°. Daraus berechnete sich das specifische Gewicht = 3,091.

Aus diesen Angaben erfolgt die nachstehende procentarische Zusammensetzung:

	I.	II.	III. a.	III. b.	IV.	V.	Mittel.
Kieselsäure	53,42	—	—	—	—	—	53,42
Titansäure	0,23	—	—	—	—	—	0,23
Magnesia	18,22	—	—	—	—	—	18,22
Kalk	10,24	10,32	—	—	—	—	10,28
Eisenoxydul	—	—	7,34	7,38	—	—	7,36
Eisenoxyd	2,52	—	—	—	—	—	2,52
Thonerde	3,12	—	—	—	—	—	3,12
Kali	—	0,14	—	—	—	—	0,14
Natron	—	3,17	—	—	—	—	3,17
Wasser	—	—	—	—	—	1,11	1,11
Fluor	—	—	—	—	1,52	—	1,52
							101,09.

Nach Umwandlung der gefundenen Mengen der Titansäure in Kieselsäure, des Eisenoxyduls in Magnesia, des Eisenoxyds in Thonerde, des Kali in Natron und nach Umrechnung der Analyse auf 100 erhält man aus den angeführten Zahlen die folgenden Procentverhältnisse der reducirten Analyse:

Kieselsäure . . .	55,36
Magnesia . . .	23,05
Kalk	10,62
Thonerde	4,89
Natron	3,37
Wasser	1,14
Fluor	1,57
	100,00.

Die verschiedenen Versuche, welche ich anstellte, mit Hülfe dieser Procentzahlen zu einem einfachen Verbindungsverhältniss zu gelangen, misslangen der Reihe nach. In diesem Falle stand mir aber nicht der Ausweg offen, den ich bei den bisher besprochenen drei Hornblenden betreten hatte, denn das analysirte Material war ein durchaus reines und frisches, an dem sich in keiner Weise irgend welche Verunreinigungen erkennen liessen. Nicht allein dass der verarbeitete Krystall äusserlich, abgesehen von etwas Apatit, vollkommen rein war, welch' letzterer dadurch in Wegfall kam, dass nach dem Zerschlagen des Krystallindividuums die mit Apatit behafteten Stücke sorgfältig ausgemerzt wurden, sondern es zeigte sich auch im Innern kaum eine Spur von Einschlüssen. Eine mikroskopische Untersuchung des Materials im Dünnschliff erwies dasselbe fast als tadellos rein. Wollte ich also bei der Interpretation dieser vorliegenden Hornblende ebenfalls der Berwerth'schen Theorie folgend irgend einer beigemengten Glimmerverbindung die Schuld beimessen, dass durch ihre Gegenwart die wahre Constitution verdeckt werde, so blieb mir nichts übrig, als durch Rechnung die betreffende Glimmervarietät zu erforschen. Die Anwesenheit des Fluors und auch vielleicht die bisherige Bekanntschaft mit dem Phlogopit veranlasste mich, mit diesem den Anfang zu machen. Und in der That in keinem Falle gelangte ich zu einer so glatten und einfachen Formel, als wenn ich mit Zugrundelegung der Phlogogitformel die Thonerde eliminirte. Ausgehend von den 4,89 Proc. Thonerde bestimmte ich die Menge des beigemengten Glimmers und fand ich 15,32 Proc. Kieselsäure, 9,90 Proc. Magnesia, 2,37 Proc. Natron und 1,48 Proc. Fluor, also im Ganzen 34,16 Proc. Phlogopit. Demnach gestaltet sich nun also die Zusammensetzung des analysirten Materials folgendermassen:

Phlogopit . . .	34,16	Natron	1,00
Kieselsäure . . .	40,04	Wasser	0,94
Magnesia	13,15	Fluor	0,09
Kalk	10,62		100,00.

Bringt man mit Uebergehung der minimalen Fluormenge den nach Abzug des Phlogopits bleibenden Analysenrest auf 100, so erhält man folgende Verhältnisse:

Kieselsäure . . .	60,90
Magnesia . . .	20,01
Kalk	16,18
Natron	1,53
Wasser	1,38
	100,00.

Rechnet man diese Zahlen nun auf die einzelnen Elemente um, so gelangt man zu den Atomquotienten, denen folgendes Verbindungsverhältniss entspricht:

$Si\ O_2$	$Mg\ O$	$Ca\ O$	$Na_2\ O$	$H_2\ O$
10,16	5,00	2,88	0,49	1,53,

aus dem man die folgende Formel ableiten kann:

$$20\ Si\ O_2 \quad 10\ Mg\ O \quad 6\ Ca\ O \quad Na_2\ O \quad 3\ H_2\ O.$$

Da zwischen Säure und Base ein gleiches Atomverhältniss besteht, so kann man diese Hornblende von Snarum sich als aus Bisilicaten zusammengesetzt denken, und zwar in folgendem Verhältniss:

$$10\ Mg\ Si\ O_3$$
$$6\ Ca\ Si\ O_3$$
$$Na_2\ Si\ O_3$$
$$3\ H_2\ Si\ O_3.$$

Hornblende von Ersby in Finnland.

Das Material zur Analyse wurde mir von Herrn Profess. Dr. Liebisch zur Verfügung gestellt. Dasselbe ist in Kalkspath eingesprengt, von dem es durch einige Schläge mit einem Holzhammer leicht zu trennen ist. Die Hornblende bildet kleine und mittelgrosse Stücke von ca 1—1½ Ctm Durchmesser und zeigt eine dunkel stahlblaue bis schwarze Färbung.

Krystallflächen sind nur hin und wieder in ihrer Ausbildung angedeutet und auch dann nur so mangelhaft, dass eine genauere Definition derselben nicht möglich ist. Beim Auslesen des Materials, wozu ich dasselbe in Körner von noch nicht ganz 1 mm. Durchmesser zerschlug, fand ich neben einzelnen Quarzstückchen auch noch einige dunkle Glimmerblättchen, welche sich als Phlogopit erwiesen. Auch in einem Dünnschliff konnte ich eingelagerte Glimmerblättchen konstatiren, welche in der Masse der Hornblende vertheilt waren. Das Material zeigte in dem feinkörnigen Zustande dieselbe schwarzblaue Farbe, daneben hatte es aber das Aussehen, als sei es über und über mit einem grauen Reif bedeckt. Das Mineralpulver war grau gefärbt mit einem schwachen Stich ins Blaue und schmolz vor dem Gebläse zu einem glänzend schwarzen Glase zusammen. Beim Behandeln mit conc. Salzsäure in der Wärme löste sich fast die ganze Schmelze unter Abscheidung von gelatinirender Kieselsäure.

Die Ergebnisse der quantitativen Analyse sind die folgenden:

I. 1,0542 Grm. Substanz mit kohlensaurem Natron im Platintiegel aufgeschmolzen lieferten 0,4344 Grm. Kieselsäure; 0,1282 Gr. Kalk; 0,4432 Grm. Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,1597 Grm. Magnesia; 0,1623 Grm. Thonerde; 0,081021 Grm. Eisenoxyd; 0,0046 Grm. Titansäure, sowie Spuren von Mangan.

II. 1,005 Grm. Substanz mit conc. Schwefelsäure und Flusssäure aufgeschlossen ergaben 0,124 Grm. Kalk; 0,103 Grm. Kaliumplatinchlorid, entsprechend 0,01998 Grm. Kali; 0,0793 Gr. Natriumsulfat, entsprechend 0,0346 Grm. Natron.

III. Zur Bestimmung des Fluors nach der Rose'schen Methode wurden 1,0004 Grm. Substanz verarbeitet. Dieselben lieferten 0,0383 Grm. Calciumfluorid, entsprechend 0,01865 Grm. Fluor. Nach dem Befeuchten mit conc. Schwefelsäure und dem Erwärmen auf dem Wasserbade entwickelte das Fluorcalcium stechend riechende, das Glas ätzende Dämpfe von Fluorwasserstoff. Das resultirende Calciumsulfat

wog 0,0658 Grm. gegen 0,0667 Grm., welche der Theorie entsprechen würden.

IV. a) 0,7171 Grm. Substanz nach der Methode von Pebal und Dölter mit conc. Schwefelsäure und Flusssäure im Kohlensäurestrom aufgeschlossen beanspruchten 4,35 Ccm. Kaliumpermanganat; 1 Ccm. entsprach 0,005977 Grm. Eisen; 4,35 Ccm. entsprechen demnach 0,0333893 Grm. Eisenoxydul.

b) 0,7877 Grm. Substanz nach derselben Methode aufgeschlossen wie IVa verbrauchten 4,8 Ccm. Kaliumpermanganat à 0,005977 Grm. Eisen, 4,8 Ccm. entsprechen demnach 0,036843 Grm. Eisenoxydul.

V. a) 0,7931 Grm. Substanz nach der Methode von Jannasch mit Bleichromat aufgeschlossen lieferten 0,0098 Grm. Wasser.

b) 0,6523 Grm. Substanz nach derselben Methode aufgeschlossen wie in a lieferten 0,0091 Grm. Wasser.

Aus diesen gefundenen Ergebnissen der quantitativen Analyse berechnet sich die folgende procentarische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.		V.		Mittel
				a.	b.	a.	b.	
Kieselsäure	41,20	—	—	—	—	—	—	41,20
Titansäure	0,43	—	—	—	—	—	—	0,43
Magnesia	15,15	—	—	—	—	—	—	15,15
Kalk	12,16	12,35	—	—	—	—	—	12,26
Eisenoxydul	—	—	—	4,65	4,67	—	—	4,67
Manganoxydul	Spuren	—	—	—	—	—	—	Spuren
Eisenoxyd	2,49	—	—	—	—	—	—	2,49
Thonerde	15,40	—	—	—	—	—	—	15,40
Kali	—	1,98	—	—	—	—	—	1,98
Natron	—	3,44	—	—	—	—	—	3,44
Wasser	—	—	—	—	—	1,23	1,39	1,31
Fluor	—	—	1,86	—	—	—	—	1,86
								100,19.

Nach der Umrechnung von Titansäure auf Kieselsäure, Eisenoxydul auf Magnesia, Eisenoxyd auf Thonerde und Kali

auf Natron und nach der Ergänzung der resultirenden Summe der Bestandtheile auf 100 haben wir die folgenden Zahlenverhältnisse:

Kieselsäure . . .	43,05
Kalk	12,71
Magnesia	18,40
Thonerde	17,62
Wasser	1,36
Fluor	1,93
Natron	4,93
	100,00.

Wie sich nach der Beschreibung des Analysenmaterials erwarten liess, misslang mir der Versuch, auf Grund der vorstehenden Zahlen die Analyse zu interpretiren, vollkommen. Und da ich in den 1,93 Proc. Fluor einen geeigneten Factor zu haben glaubte, mit Hülfe dessen ich die vielleicht störende Glimmerverunreinigung eliminiren konnte, so machte ich mich daran, die Gesammtmenge derselben auf Grund der Tschermack'schen Phlogopitformel zu berechnen, und gelangte zu folgenden Zahlen: 1,93 Proc. Fluor beanspruchen 19,91 Proc. Kieselsäure, 6,35 Proc. Thonerde, 12,86 Proc. Magnesia, 3,03 Proc. Natron und 0,27 Proc. Wasser.

Bringt man diese in Summa 44,35 Proc. Phlogopit als solchen in der Analyse in Anrechnung, so erhalten wir von der Zusammensetzung des ursprünglichen Analysenmaterials folgendes Bild:

Kieselsäure . . .	23,14
Kalk	12,71
Magnesia	5,54
Thonerde	11,27
Natron	1,90
Wasser	1,09
Phlogopit . . .	44,35
	100,00.

Der nach Abzug dos Phlogopits bleibende Rest von reiner Hornblende hat nunmehr folgende procentarische Zusammensetzung:

Kieselsäure . . .	41.58
Kalk	22,84
Magnesia	9,96
Thonerde	20,25
Natron	3,41
Wasser	1,96
	100,00.

Woraus sich die nachstehende einfache Formel ableitet:

$$\begin{array}{l} 8\,Si_3\,Al_4\,O_{12} \\ 6\,Si\,Mg_2\,O_4 \\ 8\,Si\,Ca_2\,O_4 \\ \,Si\,Na_4\,O_4 \\ 2\,Si\,H_4\,O_4 \end{array}$$

Hiernach ist die Hornblende von Ersby als eine einfache Mischung von normalen Silicaten aufzufassen, freilich mit der Bemerkung, dass der beigemengte Phlogopit ein nicht unwesentlicher Bestandtheil derselben ist. Allerdings ist die überaus grosse Menge des Glimmers danach angethan, im ersten Augenblicke Zweifel über die Richtigkeit der Annahme aufkommen zu lassen, dass der Phlogopit in einem solchen Umfange an der Constitution der vorliegenden Hornblende betheiligt sei und durch seine Gegenwart das wahre Bild der Zusammensetzung der Hornblende verdecke. Demgegenüber berufe ich mich aber, unterstützt durch die an dem mikroskopischen Dünnschliff gemachten Beobachtungen, auf die sehr nahe liegende und wahrscheinliche Möglichkeit einer äusserst feinen Vertheilung der Glimmerblättchen auf den Spaltflächen der Hornblende und vor allen Dingen auf das höchst einfache und klare Verbindungsverhältniss, welches die obige Formel zum Ausdruck bringt.

Hornblende vom Vesuv (Monte Somma).

Diese Hornblende, welche aus dem Mineraliencabinet von Dr. Schuchardt in Görlitz stammt, bildet ein Aggregat von unvollkommen entwickelten Krystallen und Kryställchen, die

in stengligen, vertikal gestreiften Säulen ausgebildet sind. Die Farbe derselben ist im auffallenden Licht tief schwarz, während kleine Splitterchen sich als dunkelgrün, schwach durchscheinend erweisen. Sowohl an der Oberfläche als auch auf den Bruchflächen zeigt sich die Hornblende vollkommen rein und unverändert. An einer Stelle findet sich zwischen den Krystallen eingelagert ein Stückchen Gyps und ausserdem ein Häufchen dunklen Glimmers. Das Mineralpulver, welches selbst eine graugrüne Färbung zeigt, schmilzt vor dem Gebläse zu einem glänzend schwarzen Email.

Die quantitative Analyse ergab folgende Resultate:

I 1,0419 Grm. der angewendeten Substanz lieferten im Platintiegel mit kohlensaurem Natron aufgeschmolzen 0,4047 Grm. Kieselsäure, 0,1197 Grm. Kalk, 0,3299 Grm. Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,1189 Grm. Magnesia, 0,1428 Grm Thonerde, 0,19553 Grm Eisenoxyd.

II. 1,0006 Grm. Substanz mit conc. Schwefelsäure und Flusssäure aufgeschlossen lieferten 0,1194 Grm. Kalk, 0,1351 Grm. Kaliumplatinchlorid, entsprechend 0,0262 Grm. Kali, 0,0708 Grm Natriumsulfat, entsprechend 0,0309 Grm. Natron

III. a) 0,7107 Grm. angewandte Substanz nach der Methode von Pebal und Dölter im Kohlensäurestrom mit conc. Schwefelsäure und Flusssäure aufgeschlossen erforderten 10,1 Ccm. Kaliumpermanganatlösung à 0,005977 Grm. Eisen, demnach waren also 0,077615 Grm Eisenoxydul vorhanden.

b) 0,7997 Grm. Substanz nach derselben Methode aufgeschlossen verbrauchten 11,3 Ccm. Kaliumpermanganatlösung, 1 Ccm. entsprach 0,005977 Grm. Eisen, 11,3 Ccm. demnach 0,086837 Grm. Eisenoxydul.

IV. Bei der nach der Rose'schen Methode ausgeführten Fluorbestimmung lieferten 0,9895 Grm. Substanz 0,0144 Grm. Fluorcalcium, entsprechend 0,0070 Grm. Fluor; mit conc. Schwefelsäure befeuchtet und auf dem Wasserbade erwärmt entwickelte das Fluorcalcium stechend riechende und das Glas ätzende Dämpfe von Fluorwasserstoffgas.

Das resultirende Calciumsulfat wog 0,0240 Grm. gegen 0,0251 Grm., welche die Theorie erfordert.

V. 0,8131 Grm. der angewandten Substanz lieferten nach der Methode von Jannasch mit Bleichromat aufgeschlossen 0.0142 Grm. Wasser.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes wurden 2,0073 Grm. Substanz verwendet. Dieselben verdrängten im Pyknometer bei einer Temperatur von 20° Cels. 0,6059 Grm. Wasser, woraus sich das specifische Gewicht = 3,313 ergiebt.

Aus diesen Ergebnissen der Analyse berechnet sich die folgende procentarische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.		IV.	V.	Mittel.
			a.	b.			
Kieselsäure	38,84	—	—	—	—	—	38,84
Magnesia	11,41	—	—	—	—	—	11,41
Kalk	11.49	11,93	—	—	—	—	11,70
Eisenoxydul	—	—	10,92	10,86	—	—	10,90
Eisenoxyd	6,63	—	—	—	—	—	6,63
Thonerde	13,70	—	—	—	—	—	13,70
Kali	—	2,61	—	—	—	—	2,61
Natron	—	3,08	—	—	—	—	3,08
Wasser	—	—	—	—	—	1,74	1,74
Fluor	—	—	—	—	0,70	—	0,70
							101,31.

Wenn man für die gefundenen Mengen Eisenoxydul die aequivalenten Mengen Magnesia in die Analyse einführt, für Eisenoxyd Thonerde, für Kali Natron und sodann das Ganze auf 100 rechnet, so erhält man für die reducirte Analyse die folgenden Procentzahlen:

Kieselsäure . . .	41,68
Magnesia	18,75
Kalk	12,56
Thonerde	19,24
Natron	5,15
Wasser	1,87
Fluor	0,75
	100,00.

Sehen wir ausserdem noch von dem Fluorgehalte ab, so gewinnt die reducirte Analyse folgende Gestalt:

Kieselsäure . . .	41,99
Magnesia	18,89
Kalk	12,66
Thonerde	19,39
Natron	5,19
Wasser	1.88
	100,00

Aus diesen Zahlen lässt sich das folgende Verhältniss für die einzelnen Verbindungen berechnen:

$$8\ Si_3\ Al_4\ O_{12}$$
$$10\ Si\ Mg_2\ O_4$$
$$4\ Si\ Ca_2\ O_4$$
$$Si\ Na_4\ O_4$$
$$2\ Si\ H_4\ O_4.$$

Nach dieser Formel ist also die Hornblende vom Vesuv (Monte Somma) eine Mischung von Normal-Silicaten.

Allerdings machte sich bei der Berechnung ein freilich nur minimaler Ueberschuss an Base im Verhältniss zur Säure bemerkbar, sodass auch diese Hornblende wohl nicht ganz frei von einer fremden Beimengung an Glimmer ist, zumal wenn man den Fluorgehalt in Betracht zieht, welcher mehr oder minder seine Erklärung auf diese Weise finden könnte Jedoch war die Verunreinigung nicht im Stande, die Constitution der Hornblende wirksam zu verdecken.

Hornblende von Edenville.

Dieses Vorkommniss erhielt ich ebenfalls aus dem Mineraliencabinet von Dr. Schuchardt in Görlitz. Es ist ein massiges Stück, welches sich aus einigen grossen und einer Menge kleiner Krystalle von schwarzer Farbe zusammensetzt. Aeusserlich sind die Krystalle von ausgezeichnetem Glanze, nur dass an einigen Stellen sich grössere Massen von eisen-

schüssigem Thon vorfinden, und dass in den Ecken, wo die Krystalle zusammenstossen, sich gleichfalls ein rother Ueberzug bemerkbar macht. Im ersten Augenblick glaubte ich mich also berechtigt, auf ein gutes Analysenmaterial hoffen zu dürfen. Als ich jedoch einzelne von den Krystallen ablöste, fand ich meine Hoffnung getäuscht. Das Material zeigte schon beim Zerkleinern eine so geringe Widerstandsfähigkeit, dass ich es mit leichter Mühe mit der Hand zerbröckeln konnte. Ausserdem konnte ich nun auf den Sprüngen und zwischen den einzelnen Krystallen in relativ grosser Menge Glimmerbeimengungen und Apatit constatiren, und namentlich zeigte sich überall jener rothe Ueberzug. Wir haben es also in dieser Hornblende von Edenville mit einem zersetzten Material zu thun. Die Krystalle sind durchweg vorwiegend in der Verticalzone entwickelt und zeigen Combinationen von

$$\infty P \infty \ (100) \quad \infty P \ (110)$$
$$P \ (111) \quad 0 P \ (001) \text{ und } P \infty \ (101).$$

Das zur Analyse verwandte Material wurde natürlich nach Möglichkeit von den erwähnten Begleitern befreit. Dasselbe zeigte im feinkörnigen Zustande eine tiefschwarze Farbe, während das Pulver ein ins Grün spielendes Grau darbot. Vor dem Gebläse lieferte das letztere ein mattes, blauschwarzes Schmelzprodukt.

Die Resultate der quantitativen Analyse erhielt ich aus folgenden Bestimmungen:

I. 0,9623 Grm. Substanz mit kohlensaurem Natron im Platintiegel aufgeschmolzen lieferten 0,401 Grm. Kieselsäure; 0,1091 Grm. Kalk; 0,2743 Grm. Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,0988 Grm. Magnesia; 0,0082 Grm. Titansäure; 0,1096 Grm. Thonerde und 0,19724 Grm. Eisenoxyd.

II. 1,0291 Grm. Substanz mit conc. Schwefelsäure und Flusssäure aufgeschlossen ergaben 0,1172 Grm. Kalk; 0.0513 Grm. Kaliumplatinchlorid, entsprechend 0,0099 Grm. Kali; 0,0887 Grm. Natriumsulfat, entsprechend 0,0387 Grm. Natron.

III. a) 0,7611 Grm. Substanz mit conc. Schwefelsäure und Flusssäure im Kohlensäurestrom aufgeschlossen verbrauchten 15,4 Ccm. Kaliumpermanganat à 0,005977 Grm. Eisen; 15,4 Ccm. entsprachen demnach 0,118344 Grm. Eisenoxydul.

b) 0,7399 Grm. Substanz nach derselben Methode aufgeschlossen erforderten 15,15 Ccm. Kaliumpermanganat à 0,005977 Grm. Eisen, demnach entsprachen 15,15 Ccm. 0,11642 Grm. Eisenoxydul.

IV. 0.8192 Grm. Substanz nach der Methode von Jannasch mit Bleichromat aufgeschlossen lieferten 0,0179 Grm. Wasser.

Das specifische Gewicht wurde mit 1,9662 Grm. Substanz bestimmt. Dieselben verdrängten im Pyknometer 0,5989 Grm. Wasser bei 19° Cels., woraus sich das specifische Gewicht = 3,283 ergiebt.

Aus diesen direct gefundenen Werthen berechnet sich die folgende procentarische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.		IV.	Mittel
			a.	b.		
Kieselsäure	41,67	—	—	—	—	41,67
Titansäure	0,85	—	—	—	—	0,85
Magnesia	10,29	—	—	—	—	10,29
Kalk	11,33	11,38	—	—	—	11,35
Eisenoxydul	—	—	16,19	16,38	—	16,28
Eisenoxyd	1,83	—	—	—	—	1,83
Thonerde	11,38	—	—	—	—	11,38
Kali		0,96	—	—	—	0,96
Natron	—	3,76		—		3,76
Wasser	—	—	—	—	2,18	2,18
						100,55.

Nach der Umrechnung des Eisenoxyduls auf Magnesia, des Eisenoxyds auf Thonerde, des Kali auf Natron und der Titansäure auf Kieselsäure und nach der Ergänzung der Analyse auf 100 erhält man folgende reducirte Analyse:

Kieselsäure . . .	45,93
Magnesia . . .	20,99
Kalk	12,33
Thonerde	13,62
Natron	4,77
Wasser	2,36
	100,00.

Eine bestimmte Formel lässt sich auf Grund dieser Zahlen für diese Hornblende nicht aufstellen. Es war dies ja nach der mangelhaften Beschaffenheit des Materials von vornherein zu erwarten. Dennoch lässt sich nach den Atomquotienten eine grosse Annäherung an eine Mischung von Normalsilicaten nicht leugnen.

Silicium	0,766
Magnesium . . .	0,524
Calcium	0,220
Aluminium . . .	0,267
Natrium	0,153
Wasserstoff . . .	0,260

Die Zusammensetzung würde also folgendem Schema entsprechen:

$$Si_3 Al_4 O_{12}$$
$$Si Mg_2 O_4$$
$$Si Ca_2 O_4$$
$$Si Na_4 O_4$$
$$Si H_4 O_4$$

Hornblende vom Aetna.

Dieses werthvolle Vorkommniss, welches mir von Herrn Professor Dr. Liebisch aus der Sammlung des mineralogischen Museums zu Göttingen zur Verfügung gestellt wurde, besteht aus einer Reihe einzelner Krystallindividuen von ca. 2 Ctm. Länge. Dieselben wurden im Jahre 1661 von den Monti

Rossi ausgeworfen und vor einigen Jahren von Herrn Professor C. Klein eigenhändig gesammelt, um dem Göttinger mineralogischen Institut einverleibt zu werden. Ich erhielt zu meinen Untersuchungen zwei Krystalle von der oben angedeuteten Grösse. Dieselben verriethen allerdings noch deutlich ihre äussere Form, welche sich aus den Flächen

∞P (110) $\infty \breve{P} \infty$ (010) P (111) o P (001)

combinirte; jedoch waren durch magmatische Resorption die scharfen Kanten abgeschmolzen, und die glänzenden Flächen waren verschwunden Statt dessen bedeckte eine ziemlich starke, hellgraue, schlackige Rinde die ganzen Krystalle. Im Innern war die Farbe tief schwarz. Die Spaltbarkeit nach dem Prisma zeigte einen überaus hohen Grad der Vollkommenheit, und die Spaltflächen hatten in Folge dessen einen schönen schwarzen Glanz. Das Sichten und Auslesen des zur Analyse nöthigen Materials war in diesem Falle mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, weil hier und da die Veränderung, welche die Oberfläche der Krystalle erfahren hatte, auch ziemlich tief in das Innere derselben eingedrungen war Es vernothwendigte sich deswegen, das Material so sehr zu verkleinern, dass man die einzelnen Partikelchen mit blossem Auge deutlich zu unterscheiden und zu erkennen nicht mehr im Stande war Mit Hülfe einer ziemlich stark vergrössernden Lupe wurden sodann die ganz reinen Krystallsplitterchen ausgesondert, um zur Analyse verwendet zu werden.

Die quantitative Bestimmung der zusammensetzenden Verbindungen ergab folgende Resultate:

I. 0,7688 Grm. Substanz mit kohlensaurem Natron im Platintiegel aufgeschlossen ergaben 0,3091 Grm. Kieselsäure, 0,0924 Grm. Kalk, 0,2879 Grm. Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,1037 Grm. Magnesia, 0,0257 Grm. Titansäure, 0,1059 Grm. Eisenoxyd und 0,1124 Grm. Thonerde.

II 0,7457 Grm. Substanz mit conc. Schwefelsäure und Flusssäure aufgeschlossen lieferten 0,0908 Grm Kalk, 0,0286 Grm. Kaliumplatinchlorid, entsprechend 0,0055 Grm. Kali und 0,0515 Grm. Natriumsulfat, entsprechend 0,0225 Grm. Natron

Eine nach der Methode von Pebal-Dölter ausgeführte Eisenoxydulbestimmung verunglückte leider, und eine Wasserbestimmung konnte wegen Mangel an Material ebenfalls nicht vorgenommen werden. Ich gebe jedoch die Hoffnung nicht auf, diese Lücken in der Analyse später noch ausfüllen zu können.

Diesen oben angeführten, direkt beobachteten Werthen würde die nachfolgende procentarische Zusammensetzung entsprechen:

	I.	II.	Mittel.
Kieselsäure	40,20	—	40,20
Titansäure	3,34	—	3,34
Kalk	12,02	12,18	12,10
Magnesia	13,49	—	13,49
Eisenoxyd	13,77	—	13,77
Thonerde	14,62	—	14,62
Kali	—	0,70	0,70
Natron	—	3,02	3,02
			101,24.

Die Interpretation dieser Analyse muss ich selbstverständlich verschieben auf die Zeit, wo ich in der Lage sein werde, dieselbe zu vervollständigen. Ein weit höheres Interesse jedoch, als die Constitution dieser Hornblende selbst, beansprucht die schon oben erwähnte, durch magmatische Resorption entstandene Schmelzrinde. Ich wurde zunächst dadurch auf dieselbe aufmerksam, dass nach dem Zerschlagen der Krystallindividuen einzelne der Rinde entstammende Stückchen an einem magnetischen Messer haften blieben. Allerdings kommt ja diese Eigenthümlichkeit auch den Hornblenden zu, und zwar in so höherem Masse, je mehr Eisen sie enthalten. Jedoch zeigte sich bei einer Prüfung mit einem Magneten, dass von den an diesem hängen bleibenden Partikeln bei Weitem die meisten der Schmelzrinde angehörten. Es wurden auf diese Weise eine Anzahl gröberer Stücke aus dem Material herausgezogen, mit Canadabalsam auf einem Objectträger festgeklebt und angeschliffen. Auf der glatten Fläche zeigte sich deutlich der charakteristische spiegelnde

Glanz der Magneteiseneinsprenglinge. Es wurde darauf von den nämlichen Stücken ein Dünnschliff angefertigt, welcher unter dem Mikroskop bei mässiger Vergrösserung folgendes interessante Bild zeigt.

In der ziemlich hellen und durchsichtigen Grundmasse der Rinde liegen eine Anzahl grösserer, in der einen Richtung etwas länglich geformter Stücke einer tiefschwarzen, vollkommen undurchsichtigen Substanz. Die grösseren Stücke sind umgeben von einer Zone radial angelagerter Partikel, anscheinend derselben Substanz. Ausserdem zeigen sich vereinzelt längliche Partikel einer hellen, sehr durchsichtigen, doppeltbrechenden Substanz, wahrscheinlich von monoklinem Augit. Endlich ist noch trikliner Feldspath in einem ganz kleinen Stückchen vertreten, welcher muthmasslich aus dem Gesteinsmagma herrührt.

Allem Anschein nach ist jene schwarze undurchsichtige Substanz Magneteisen. Aber wäre es nicht ebenso gut möglich, dass sich durch magmatische Einflüsse auf die bereits ausgeschiedene, krystallisirte Hornblende ein Eisensilicat gebildet hätte? — Um diese Frage zu entscheiden, wurde der Versuch gemacht, mit Hülfe von Cadmiumborowolframat von 1,3 specifischem Gewicht die betreffenden Einsprenglinge von der Hornblende und den schlackigen Theilen der Rinde zu trennen. Die Trennung gelang jedoch nicht in dem Masse, dass die Substanz vollkommen isolirt wurde. Bei einer Prüfung des Materials unter dem Mikroskop bemerkte ich noch eine grosse Menge von Hornblendesplitterchen in demselben. Trotzdem glaubte ich annehmen zu können, dass die in Frage stehende Substanz in genügendem Ueberschuss vorhanden sei, um nach Eliminirung der beigemengten Hornblende aus der Analyse die Zusammensetzung des fraglichen Körpers bestimmen zu können. Leider war aber die Verunreinigung durch Hornblende eine zu grosse, als dass sich die gemachte Analyse zu einem grundleglichen Beweis eignete. Jedenfalls glaube ich aber auf Grund derselben mit ziemlicher Sicherheit die Gegenwart von Kieselsäure in dem betreffenden Körper in Abrede nehmen zu können. Die Analyse weist einen

wesentlichen Ueberschuss von mehreren Procenten nur im Eisengehalt auf, sodass wir es doch wohl mit Magneteiseneinsprenglingen zu thun haben.

Da mir noch Material in hinreichender Menge zur Verfügung steht, und ich auch einen praktischen Weg gefunden zu haben glaube, um die beigemengte Hornblende zu entfernen, so werde ich meine Untersuchungen in dieser Richtung fortsetzen und hoffe, demnächst Genaueres darüber mittheilen zu können. —

Schlussbetrachtung.

Es sei mir gestattet, zum Schluss dieser Abhandlung noch einige kurze zusammenfassende Bemerkungen hinzuzufügen, welche gewissermassen die aus den vorstehenden Untersuchungen abzuleitenden Schlüsse und Resultate in wenigen Worten klarlegen sollen.

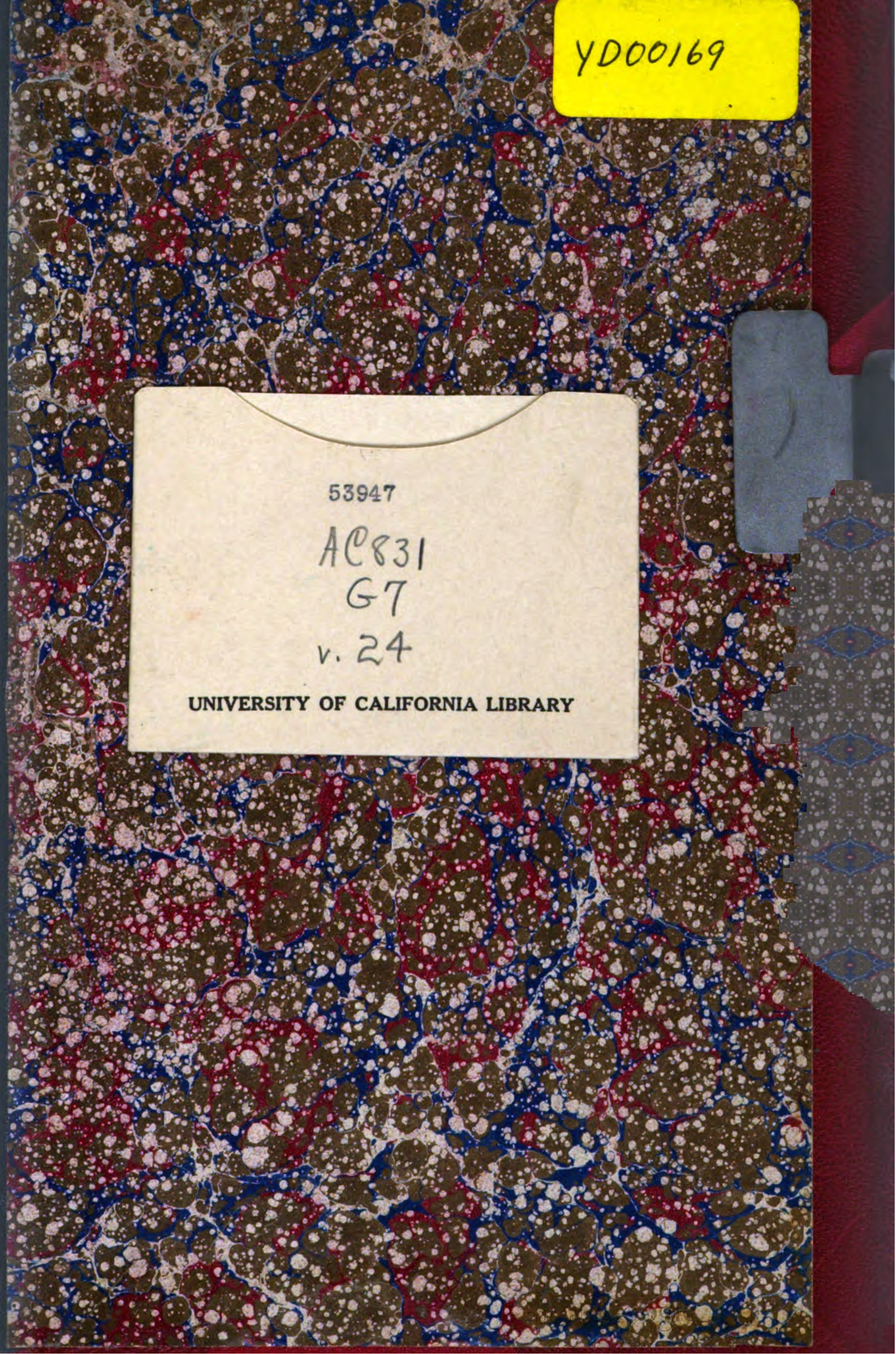
Was in erster Linie die chemische Zusammensetzung der untersuchten Hornblenden anlangt, so sind sie sämmtlich alkalihaltig. Ihrer Constitution nach zerfallen sie in zwei gesonderte Gruppen, nämlich in isomorphe Mischungen von Bisilicaten einerseits und isomorphe Mischungen von Normalsilicaten andererseits, je nachdem sie frei von Sesquioxyden sind oder solche enthalten. In fast allen Fällen aber wird die wahre Constitution durch beigemengte Glimmerarten verdeckt.

Die Dichte der untersuchten Hornblenden wächst mit zunehmendem Eisengehalt. —



VITA.

Ich, Hermann August Theodor Eduard Haefcke, wurde am 24. September 1864 in Bützow, Mecklenburg-Schwerin, von protestantischen Eltern geboren. Meine Schulbildung genoss ich auf dem Realgymnasium meiner Vaterstadt, welches ich Ostern 1883 mit dem Zeugniss der Reife verliess. Michaelis 1885 bezog ich die Universität Rostock und studierte hier zwei Semester lang und darauf in Göttingen vier Semester lang Naturwissenschaften, insbesondere Chemie. Meine Lehrer waren: Gattermann, Geinitz, O. Jacobsen, Jannasch, C. Klein, R. Leuckart, Liebisch, V. Meyer, Polstorff, Riecke. Ihnen allen, besonders aber den Herren Professor Dr. Jannasch und Geh. Reg.-Rath Professor Dr. V. Meyer sage ich meinen aufrichtigen Dank.


YD00169
53947
AC831
G7
v. 24
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY